

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Methylierungsreaktionen an ausgewählten Verbindungen

Can Carlo Dörtbudak

aus

München

2014

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. A. Kornath betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, _____

Dissertation eingereicht am 18.07.2014

1. Gutachterin / 1. Gutachter: Prof. Dr. A. Kornath

2. Gutachterin / 2. Gutachter: Prof. Dr. K. Karaghiosoff

Mündliche Prüfung am 16.09.2014

*Für
meine Familie*

Anna, Noah, Jonathan

Mein Dank gilt sehr vielen Menschen, die mich auf diesem Weg begleitet haben. Es war ein Weg mit vielen Hindernissen, dennoch gab es immer viele Menschen die mir Zuversicht, Kraft und Hoffnung gegeben haben.

Danke

Andreas, Elisabeth, Anna, Annemarie, Martin, Brigitte, Volker,
Joe, Nadine, Theresa, Gaby, Manu, Mathias, Christian, Karin,
Michael, Christina, Amra, Jonathan, Alex, Mahdi, Anian, Gerhard,
Aree, Heike

Status quo

Wer will

daß die Welt

so bleibt

wie sie ist

der will nicht

daß sie bleibt

(Erich Fried)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen	5
2.1	O-methyliertes Nitromethan	5
2.1.1	Synthese	5
2.1.2	Charakterisierung	6
2.1.3	Fazit	24
2.1.4	Darstellung	25
2.2	O-methyliertes Nitrobenzol	26
2.2.1	Einleitung	26
2.2.2	Synthese	27
2.2.3	Charakterisierung	27
2.2.4	Fazit	42
2.2.5	Darstellung	43
2.3	O-methyliertes o-Nitrotoluol	44
2.3.1	Einleitung	44
2.3.2	Synthese	44
2.3.3	Charakterisierung	45
2.3.4	Fazit	60
2.3.5	Darstellung	61

Inhaltsverzeichnis

2.4	O-methyliertes <i>p</i> -Nitrotoluol	63
2.4.1	Einleitung	63
2.4.2	Synthese	63
2.4.3	Charakterisierung	64
2.4.4	Fazit	78
2.4.5	Darstellung	79
2.5	O-methyliertes 2-Nitro- <i>m</i> -Xylol	81
2.5.1	Einleitung	81
2.5.2	Synthese	81
2.5.3	Charakterisierung	82
2.5.4	Fazit	98
2.5.5	Darstellung	99
2.6	Methyliertes Acetonitril	100
2.6.1	Synthese	101
2.6.2	Charakterisierung	101
2.6.3	Fazit	107
2.6.4	Darstellung	108
3	Versuche zur Darstellung von Fluormethylierungsreagenzi-	
	en	110
3.1	Silbersalz der Fluorsulfonsäure	111
3.1.1	Einleitung	111
3.1.2	Darstellung	112
3.1.3	Charakterisierung	112
3.1.4	Fazit	118
3.1.5	Darstellung von —	119

Inhaltsverzeichnis

3.2	Darstellung und Charakterisierung des Adduktes AsF ₅ mit Methanal	119
3.2.1	Einleitung	119
3.2.2	Darstellung	120
3.2.3	Charakterisierung	121
3.3	Fazit	129
3.4	Darstellung	129
4	Zusammenfassung	131
5	Instrumentelle Analytik	136
5.1	Raman-Spektroskopie	136
5.2	IR-Spektroskopie	137
5.3	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	137
5.4	NMR-Spektroskopie	138
5.5	Quantenchemische Rechnungen	139
6	Arbeitsvorschriften und Chemiekalien	140
6.1	Arbeitsvorschriften	140
6.2	Abkürzungen	142
	Literatur	144
7	Publikationen, Poster	156
8	Mitwirkung	157

Abbildungsverzeichnis

2.1	[CH ₃ NO ₂ CH ₃] ⁺ AsF ₆ [−] a) Tieftemperatur FT-IR-Spektrum b) Tieftemperatur FT-Raman-Spektrum; [CH ₃ NO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ [−] : c) Tieftemperatur FT-IR-Spektrum d) Tieftemperatur FT- Raman-Spektrum	9
2.2	Vergleich der Raman-Spektren von [CH ₃ NO ₂ CH ₃] ⁺ AsF ₆ [−] (blau) und [CD ₃ NO ₂ CH ₃] ⁺ AsF ₆ [−] (rot).	12
2.3	Berechnete Struktur von [CH ₃ NO ₂ CH ₃] ⁺ (2HF) auf B3LYP/6- 311g++(3df,3pd) Niveau.	16
2.4	[CD ₃ NO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ [−]	18
2.5	Struktur des O-Methyliertem Nitromethan.	18
2.6	Mesomerie Nitromethan	20
2.7	Ansicht von [CD ₃ NO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ [−] entlang der a-Achse, 50%- Wahrscheinlichkeitsellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome. Die N–F-Kontakte (N1A . . . F6: 2.719(13) Å) sind als ge- strichelte Linien dargestellt. Die Nebenorientierung ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ver- wendete Symmetrieoperation, um äquivalente Atome zu erzeugen: <i>i</i> = 1 − <i>x</i> , 1 − <i>y</i> , 1 − <i>z</i> ; <i>ii</i> = 1 − <i>x</i> , 2 − <i>y</i> , 2 − <i>z</i> ; <i>iii</i> = <i>x</i> , −1 + <i>y</i> , −1 + <i>z</i>	22
2.8	PhNO ₂ Me ⁺ AsF ₆ [−] /Sb ₂ F ₁₁ [−] IR/Ra-Tabelle	30

Abbildungsverzeichnis

2.9	PhNO ₂ Me ⁺ <i>calc.</i>	36
2.10	Röntgenstruktur [PhNO ₂ CH ₃] ⁺ Sb ₂ F ₁₁ ⁻	37
2.11	Mesomerie [PhNO ₂ CH ₃] ⁺	38
2.12	Packung [C ₆ H ₅ NO ₂ CH ₃] ⁺ Sb ₂ F ₁₁ ⁻	40
2.13	IR/Ra Spektren [o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ MF ₆ ⁻	47
2.14	Mesomerie [o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺	48
2.15	[o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ ((2)HF): <i>Ab initio</i> berechnete Struktur des Kations mit 2 HF-Molekülen (B3LYP/6-311g++(3df,3pd)- Niveau).	55
2.16	X-Ray [o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻	56
2.17	X-Ray [o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻ Nr. 2	58
2.18	Spektren von [p-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ MF ₆ ⁻	65
2.19	Mesomerie [p-TolNO ₂ CH ₃] ⁺	66
2.20	[p-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ (2HF) <i>calc.</i>	73
2.21	Zelle [p-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻	74
2.22	Mesomere Grenzstrukturen in [p-TolNO ₂ CH ₃] ⁺	75
2.24	[p-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻ entlang der <i>b</i> -Achse.	77
2.25	IR/Ra Spektren <i>O</i> -methyliertes 2-Nitro- <i>m</i> -xylol	83
2.26	Mesomerie in [m-XylNO ₂ CH ₃] ⁺	85
2.27	Berechnete Struktur [m-XylNO ₂ CH ₃] ⁺ (2HF)	92
2.28	Methyliertes 2 <i>m</i> -Nitroxylol als SbF ₆ ⁻ -Salz	93
2.29	Mesomerie Nitromethan	94
2.30	[m-XylNO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻ parallel zur <i>a</i> -Achse.	95
2.31	[m-XylNO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻ parallel zur <i>b</i> -Achse.	96
2.32	Berechnete Struktur von [CH ₃ CNCH ₃] ⁺ (2HF) auf B3LYP/6- 311g++(3df,3pd) Niveau.	105

Abbildungsverzeichnis

3.1	Zelle $\text{AgSO}_3\text{F} \cdot 4 \text{ MeCN}$	115
3.2	$\text{AgSO}_3\text{F} \cdot 4 \text{ MeCN}$ parallel zur b-Achse	116
3.3	Ansicht der Molekülstruktur von $\text{H}_2\text{CO} \cdot \text{AsF}_5$. Verwendete Symmetrieoperation, um äquivalente Atome zu erzeugen: $i = x, 0.5 - y, z$	125
3.4	Ausschnitt von $\text{H}_2\text{CO} \cdot \text{AsF}_5$, entlang der b-Achse.	126
6.1	Darstellung der verwendeten Reaktoren.	140
6.2	Edelstahl-Vakuumanlage	141

1 Einleitung

Methylierungsreaktionen sind Transferreaktionen bei denen eine CH_3 -Gruppe auf ein Zielmolekül übertragen wird. Dabei handelt es sich um eine spezielle Form der Alkylierungen, durch die im allgemeinen Alkylgruppen transferiert werden können. Ein bekanntes Beispiel für eine Methylierungsreaktion stellt die Friedel-Crafts-Methylierung dar.^[1,2] In diesen Reaktionen wird mittels einer starken Lewis-Säure die zu übertragende Gruppe aktiviert (in der Regel ein Halogenalkan). Dieses geschieht meist durch eine Halogenid-Abstraktion, bei der ein Kation entsteht, welches ein Nukleophil angreift und eine neue Bindung knüpft.

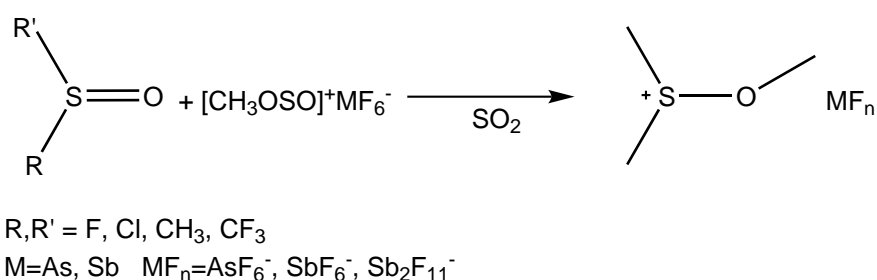
Eine Methylierung hat unterschiedliche Auswirkungen auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer Verbindung. Neben dem sterischen Einfluß einer Methylgruppe geht auch eine erhöhte Fettlöslichkeit (Lipophilie) mit einer Methylierung einher.^[3] Lipophile Moleküle spielen eine wichtige Rolle in der Struktur und den Stoffwechselvorgängen von Zellen, aber auch bei *in vitro* Reaktionen in der technischen Chemie.^[4,5] Auch in Pharmazeutika sind Methylierungen von großer Bedeutung, denn hier läßt sich unter anderem durch Methylierungen die mit der höheren Lipophilie einhergehende Membrangän-

gigkeit von Wirkstoffen gezielt verändern. Diese Eigenschaften sind ein zentraler Bestandteil des modernen drug-designs und der Pharmakokinetik in der Pharmaforschung.^[6] DNS-Methylierungen wiederum sind eine Schlüsselreaktion in der Entstehung von bestimmten Krebszellen und sind deswegen von zentraler Bedeutung in der Tumorforschung.^[7,8]

Als Methylierungsreagenzien sind viele verschiedene Substanzen bekannt. Einfache und häufig eingesetzte Methylierungsreagenzien sind beispielsweise Methanol, Dimethylsulfid, Methyljodid, Formaldehyd und Dimethylsulfat.^[9–11] Die Reaktivität dieser Substanzen ist bereits umfassend untersucht. Alle diese Reagenzien haben Anwendung in vielen Bereichen der industriellen und pharmazeutischen Chemie.^[12] Dimethylsulfat wird z. B. in vielen verschiedenen Reaktionen zur Methylierung von Carbonsäuren und Alkoholen eingesetzt.^[13,14] Neben diesen klassischen Reagenzien sind auch einige andere Methylierungsreagenzien mit unterschiedlich hohen Reaktivitäten und Selektivitäten bekannt, wie etwa Pyridinium-Salze und DMF-DMA (Dimethylformamid-dimethylacetal).^[15–19] Einer der reaktivsten Vertreter dieser Spezies ist das sogenannte "Magic-Methyl" (Methylfluorsulfonat), welches durch OLAH *et. al.* 1968 synthetisiert wurde.^[20–25] Dieses Reagenz wird nur noch durch Salze des Typs $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^+\text{MF}_6^-$ (M=As,Sb) Salze übertroffen.^[26–28] Mit $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^+\text{MF}_6^-$ als stärkstem bislang bekannten Methylierungsreagenz wurden Methylierungen möglich, die mit keinem der zuvor erwähnten Reagenzien möglich waren. MINKWITZ gelang die Methylierung von Trifluoriodmethan mit $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^+\text{AsF}_6^-$ um $[\text{CF}_3\text{ICH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ darzustellen.^[29] Die Reaktivität

1 Einleitung

dieses Reagenz ist so hoch, dass selbst bei Temperaturen von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und tiefer, noch Methylierungen erfolgen können.^[29] Aber nicht nur Halogenalkane sind mit diesem Reagenz methylierbar, sondern auch Verbindungen wie NCl_3 , das mit $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^+\text{AsF}_6^-$ zu $[\text{CH}_3\text{NCl}_3]^+\text{AsF}_6^-$ reagiert. Obwohl der Stickstoff in dieser Verbindung nur äußerst schwach basisch ist und mit keinem anderen Methylierungsreagenz reagiert.^[30] Eine weitere Gruppe von Molekülen konnte ebenfalls erst mit Hilfe von $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) dargestellt und charakterisiert werden. MINKWITZ und MOLSBECK zeigten mit Hilfe von $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) O-Methylierungen von Sulfoxiden zu den entsprechenden Methoxysulfonium-Ionen, wie in nachfolgender Abbildung gezeigt.^[31]



Desweiteren gelang CALVES *et. al.* mit selbigem Reagenz die O-Methylierung von Thionylfluorid zum entsprechenden $\text{F}_2(\text{CH}_3\text{O})\text{S}^+$.^[32] Die hier erwähnten Reaktionen zeigen beispielhaft, welche Reaktionen mit diesem Methylierungsreagenz möglich sind. Eine funktionelle Gruppe wie die NO_2 -Gruppe verhält sich sehr ähnlich unter dem Aspekt der O-Methylierbarkeit. OLAH führte einige NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung an O-methyliertem Nitromethan und einfachen Nitroaromaten durch, je-

doch erfolgte keine Einkristall-Strukturbestimmung und keine quantenchemischen Berechnungen der *O*-methylierten Nitroverbindungen.^[33,34]

Analog zu den Reaktivitäten von Nitroverbindungen in Lewis-aciden Medien wie dem Methylierungsreagenz $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^+\text{MF}_6^-$ (M=As,Sb) bestand auch ein großes Interesse, das Verhalten dieser Verbindungen in super sauren Medien zu untersuchen. Diese Untersuchungen wurden von KORNATH *et. al.* systematisch durchgeführt und die Verbindungen strukturell aufgeklärt.^[35–38] Es konnten hierbei Nitromethan, Nitrobenzol und weitere Nitroaromaten erfolgreich protoniert und strukturell aufgeklärt werden. MINKWITZ konnte bereits an einigen Beispielen, wie dem hier erwähnten NCl_3 oder protoniertem und auch methyliertem Dicyan zeigen, dass es eine Analogie in der Reaktivität von Protonierungsreaktionen und Methylierungsreaktionen gibt.^[30,39] Da sich die Nitrogruppe, bzw. Nitroverbindungen als äußerst schwierig zu Protonieren herausstellten.^[35] Hieraus ergab sich die Fragestellung ob analog zu der hohen Acidität von Supersäuren, die nötig ist, um Nitrogruppen zu protonieren ein ähnliches Verhalten von Nitrogruppen gegenüber Methylierungsreagenzien festzustellen ist. Um dieses Verhalten aufzuklären werden in dieser Arbeit ausgewählte Nitro-Verbindungen mit $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{MF}_6^-$ (M=As,Sb) umgesetzt und die Ergebnisse vorgestellt.^[30]

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

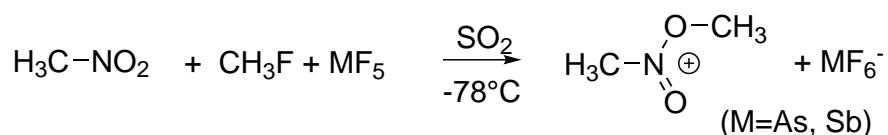
2.1 O-methyliertes Nitromethan

In diesem Abschnitt wird die Darstellung und Charakterisierung von $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) behandelt. Die Methylierung erfolgte mit Hilfe von $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) an einem Sauerstoffatom der Nitrogruppe.^[27,40] Die Verbindung wurde hierzu röntgenographisch, NMR-spektroskopisch und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Um die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zu vertiefen wurden zusätzlich Reaktionen mit deuteriertem Nitromethan durchgeführt und zur Unterstützung der Zuordnung von gemessenen Schwingungsfrequenzen, quantenchemische Rechnungen durchgeführt.

2.1.1 Synthese

Methyliertes Nitromethan $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ bzw. $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ lässt sich quantitativ aus CH_3NO_2 , CH_3F

und AsF_5 bzw. SbF_5 , entsprechend nachstehender Gleichung, darstellen.



Die Darstellung der Verbindungen erfolgt durch Zugabe von Nitromethan zum zuvor aus CH_3F und AsF_5 bzw. SbF_5 , in SO_2 gebildeten Methylierungsreagenz $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^+\text{MF}_6^-$ (M=As,Sb). Man erhält bei dieser Reaktion einen hellgelben, feinen Feststoff, der im Falle des Hexafluoridoarsenats bis -35°C und im Falle des Hexafluoridoantimonats bis -25°C beständig ist. Beide Verbindungen sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Die Synthese des $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ erfolgt auf analoge Weise wie $[\text{CH}_3\text{NO}_2]^+\text{AsF}_6^-$ aus Nitromethan-*d*3.

2.1.2 Charakterisierung

Schwingungsspektroskopie

In Abbildung 2.1 sind IR- und Raman-Spektren von $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ dargestellt. Die gemessenen Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst und um quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen erweitert. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgt durch Vergleich der experimentellen Schwingungsfrequenzen mit quantenchemisch berechneten Werten sowie den Schwingungsfrequenzen der Edukte Nitromethan, bzw. Nitromethan-*d*3.

Methylgruppen besitzen drei Valenzschwingungsfrequenzen, die durch zwei antisymmetrische und eine symmetrische Schwingung entstehen. In den Schwingungsspektren von $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ sind bei 3100 cm^{-1} , 3065 cm^{-1} und 2984 cm^{-1} (RA) / 3087 cm^{-1} (IR) die Frequenzen der $\nu\text{C-H}$ der O-CH_3 zuzuordnen. Bei etwas niedrigeren Wellenzahlen (3042 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} , 2968 cm^{-1} (RA) / 3047 cm^{-1} und 2966 cm^{-1} (IR)) werden die $\nu\text{C-H}$ der CH_3 -Gruppe des Nitromethans beobachtet. Die Schwingungsfrequenzen der Nitromethan-Methylgruppe bleiben von der Methylierungsreaktion unbeeinflusst, da im Edukt die Schwingungsfrequenzen bei nahezu identischen Werten gemessen werden (3055 cm^{-1} , 2968 cm^{-1} RA / 3045 cm^{-1} , 2980 cm^{-1} IR).^[41] Die Methylgruppen-Frequenzen werden von den quantenchemischen Rechnungen überschätzt (s. Tab. 2.1).^[42,43]

Die Methylierung an der Nitrogruppe führt zu zwei verschiedenen NO-Bindungen. Im Edukt Nitromethan wird eine antisymmetrische Streckschwingung (1560 cm^{-1}) und eine symmetrische Streckschwingung (1400 cm^{-1}) im Raman-Spektrum detektiert.^[44] Die Schwingung der N=O -Bindung im O-methylierten Nitromethan wird im $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ bei 1668 cm^{-1} (RA) / 1667 cm^{-1} (IR) detektiert, im $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ treten die Schwingungen bei 1666 cm^{-1} (RA) / 1663 cm^{-1} (IR) auf. Die N-O -Valenzschwingung wird in diesem Molekül nicht registriert. In der quantenchemischen Rechnung tritt sie zusammen mit einer CH_3 -Deformationsschwingung auf (1138 cm^{-1} (calc.)). Die C-O -Valenzschwingung tritt zusammen mit der C-N -Valenzschwingung auf ($[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$: 854 cm^{-1} (RA) / 884 cm^{-1} (IR) bzw. $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$: 898 cm^{-1} (RA) / 851 cm^{-1} (IR)) wie durch die

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

quantenchemischen Rechnung berechnete Frequenz zeigt.. Die NOC-Deformationsschwingung von $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$: 837 cm^{-1} (RA) / 853 cm^{-1} (IR) bzw. $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$: 856 cm^{-1} (RA)), weist ebenfalls auf das Vorliegen einer C–O-Bindung hin.

Die weiteren Deformationsschwingungen im Bereich zwischen 1600 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} bleiben durch die Methylierung weitgehend unverändert und lassen sich gemäß der quantenchemischen Berechnungen und durch den Vergleich mit dem Edukt zuordnen.

Für die Anionen MF_6^- wären bei idealer oktaedrischer Symmetrie zwei Schwingungen im IR- und drei Schwingungen im Raman-Spektrum zu erwarten. Beim Hexafluoridoarsenat treten bei 705 cm^{-1} , 689 cm^{-1} , 679 cm^{-1} und 581 cm^{-1} Linien im Raman-Spektrum auf sowie Banden bei 700 cm^{-1} , 387 cm^{-1} , 372 cm^{-1} , 365 cm^{-1} und 365 cm^{-1} im IR-Spektrum. Beim Hexafluoridoantimonat treten bei 682 cm^{-1} , 652 cm^{-1} , 636 cm^{-1} , 602 cm^{-1} , 297 cm^{-1} 267 cm^{-1} Linien im Raman-Spektrum auf und bei 659 cm^{-1} , 639 cm^{-1} Banden im IR-Spektrum auf. Somit tritt in beiden Anionen eine Symmetrierniedrigung auf, die sich mit den Beobachtungen der Einkristallstrukturanalyse deckt (vgl. Abschnitt 2.1.2).

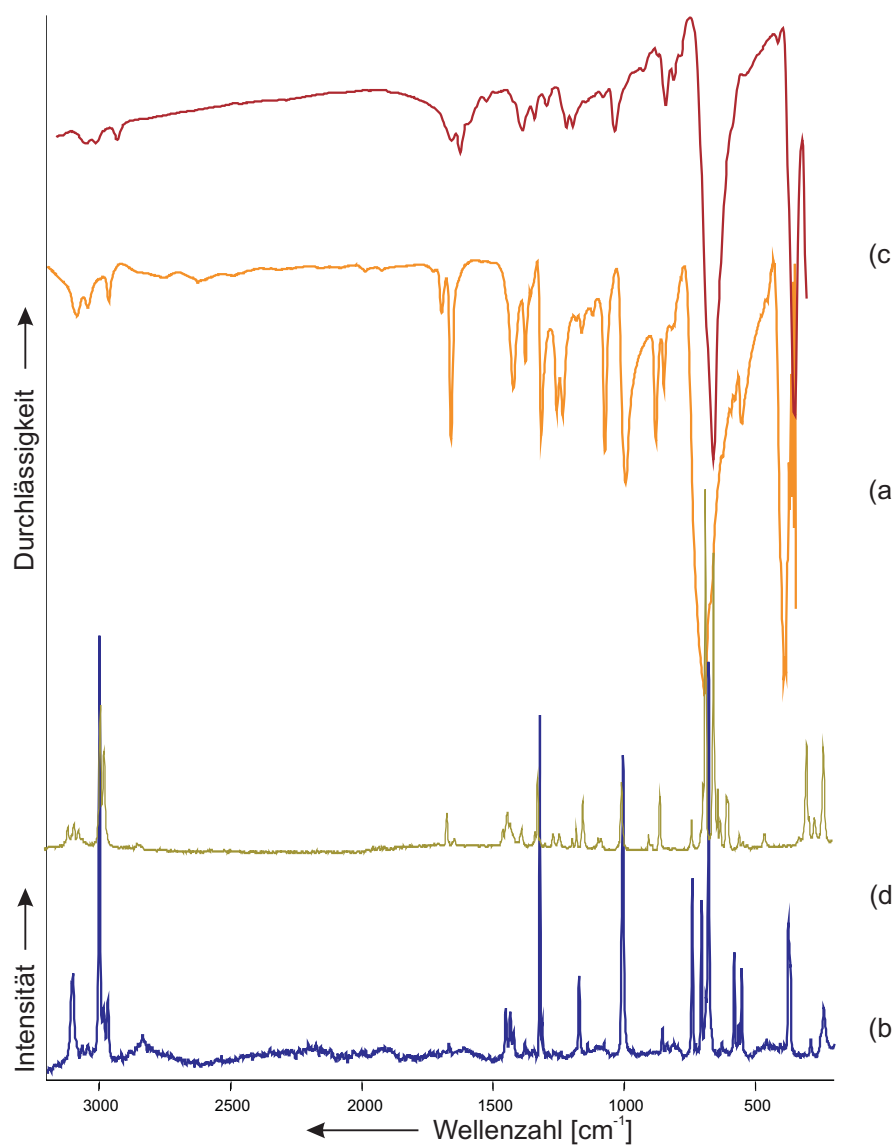


Abbildung 2.1: $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ a) Tieftemperatur FT-IR-Spektrum b) Tieftemperatur FT-Raman-Spektrum; $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$: c) Tieftemperatur FT-IR-Spektrum d) Tieftemperatur FT-Raman-Spektrum

Tabelle 2.1: Gemessene und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für die Verbindungen $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$

$[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+(\text{2HF})$		$[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$		$[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$	
calc (Raman/IR)	Raman	IR	Raman	IR	Zuordnung
3209(51/222)	3100 (18)		3107 (3)	3106 sh	$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{CH}_3)$
3208 (50/1)	3065 (2)	3087 w	3083 (6)		$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{CH}_3)$
3171 (29/1)	3042 (3)	3047 w	3066 (3)		$\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{CH}_3)$
3159 (41/18)	3000 (100)				$\nu_{\text{as}}(\text{NCH}_3)$
3072 (169/2))	2984 (4)	2966 w	2983 (41)		$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{CH}_3)$
3065 (146/27)	2968 (8)		2969 (15)	2964 w	$\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{CH}_3)$
	2835 (6)		2842 (2)		?
1733 (10/129)	1668 (4)	1663 m	1666 (9)	1663 w	$\nu(\text{N}=\text{O})$
1472 (4/24)	1451 (10)		1453 (2)		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1467 (5/3)	1434 (8)		1436 (9)		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1465 (2/20)	1422 (3)	1425 m	1426 (1)	1425 w	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1461 (3/9)	1380 (3)		1382 (4)	1379 w	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1454 (5/9)	1322 (71)		1321 (20)		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1407 (9/24)	1312 (4)				$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
		1261 m	1262 (4)	1258 w	$\delta(\text{CH}_3)$
		1238 m	1238 (3)	1236 w	$\delta(\text{CH}_3)$
1263 (12/107)	1172 (17)	1166 w	1189 (2)		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
			1173 (5)		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1208 (1/1)	1140 (2)	1124 w	1149 (13)		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1156 (1/1)					$\delta(\text{CH}_3)$
1138 (1/6)					$\delta(\text{CH}_3)$
1086 (4/101)					$\delta(\text{CH}_3)$
	1076 (3)	1077 m			$\nu(\text{N}-\text{O}) + \delta(\text{CH}_3)$
	1005 (63)	998 m	1091 (3)	1076 w	$\delta(\text{CH}_3)$
889 (2/39)	854 (6)	884 m	1002 (19)	952 w	$\delta(\text{CH}_3)$
869 (8/17)	837 (2)	853 m	898 (4)	851 w	$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{N})$
	740 (37)		856 (15)		$\delta(\text{NOC})^*$
			735 (8)		

[illegible]

Berechnet mit B3LYP/6-311g++(3df,3pd), unskalierte berechnete Frequenzen, IR-Intensität in km mol^{-1} ,

Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4 \mu^{-1}$ bzw. relativ in % bei gemessenen Frequenzen. (* Schwingungsfrequenzen von

$$[\text{CH}_3\text{SO}_2]^+\text{SbF}_6^-$$

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

In einer weiteren Reaktion wurde die Umsetzung mit CD_3NO_2 in analoger Weise zum Nitromethan durchgeführt und IR/Raman- Spektroskopisch untersucht. Das Ramanspektrum von $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ ist in Abbildung 2.2 übereinandergelegt.

Im Raman-Spektrum von $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ (blau) und $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ (rot) (vgl. Abb. 2.2) werden bei 3100 cm^{-1} - 2980 cm^{-1} Frequenzen der Methylgruppe detektiert und die Frequenzen der deuterierten Methyl-Gruppe sind etwa um den Faktor $\sqrt{2}$ (1,2 - 1,4) rotverschoben (Teller-Redlich Regel) bei 2325 cm^{-1} - 2169 cm^{-1} zu beobachten.^[41,45] Die übrigen Valenz- und Deformationsschwingungen bleiben vom H-D-Austausch unbeeinflusst.

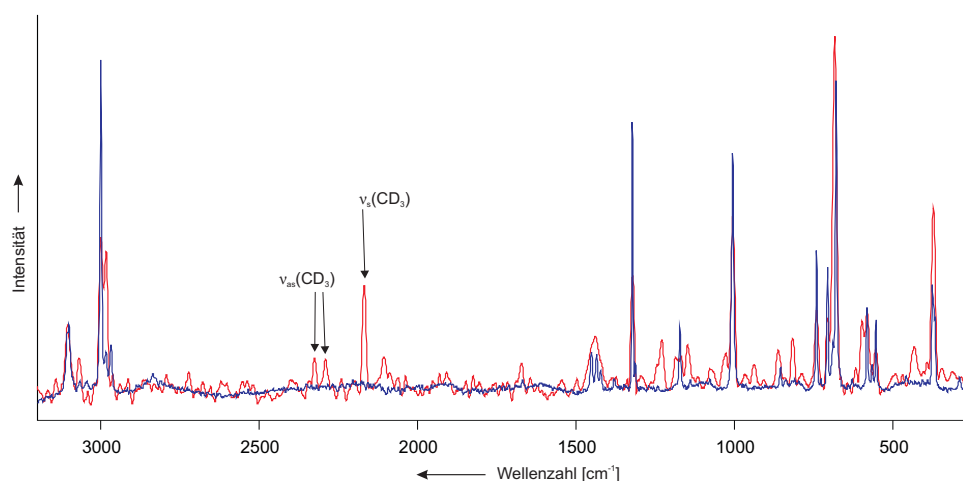


Abbildung 2.2: Vergleich der Raman-Spektren von $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ (blau) und $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ (rot).

Im Folgenden sind in Tabelle 2.2 die Schwingungsfrequenzen des methylierten Nitromethan und des methylierten Nitromethan- d_3 zusammengefasst und um quantenchemisch berechnete Frequenzen ergänzt.

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

Tabelle 2.2: Gemessene Raman-Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] und Intensitäten für [CD₃NO₂CH₃]⁺AsF₆⁻ und ([CH₃NO₂CH₃]⁺AsF₆⁻)

[CD ₃ NO ₂ CH ₃] ⁺ (2HF)	[CD ₃ NO ₂ CH ₃] ⁺ AsF ₆ ⁻	[CH ₃ NO ₂ CH ₃] ⁺ AsF ₆ ⁻	Zuordnung
Raman calc.	Raman	Raman	
3208(41)	3104 (22)	3100 (18)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3172(27)	3068 (9)	3065 (2)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3073(154)	3000 (45)	2984 (4)	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2389(19)	2325 (11)		$\nu_{as}(\text{CD}_3)$
2348(20)	2291 (9)		$\nu_{as}(\text{CD}_3)$
2198(78)	2169 (30)		$\nu_s(\text{CD}_3)$
1733(11)	1672 (10)	1668 (4)	$\nu(\text{N}=\text{O})$
1473(4)		1451 (10)	$\delta(\text{CH}_3)$
1469(1)	1438 (15)	1434 (8)	$\delta(\text{CH}_3)$
1461(3)		1422 (3)	$\delta(\text{CH}_3)$
		1380(3)	$\delta(\text{CH}_3)$
	1321 (31)	1322 (71)	$\delta(\text{CH}_3)$
1241(10)	1229 (14)	1312 (4)	$\delta(\text{CD}_3)$
1200(5)	1185 (4)	1172 (17)	$\delta(\text{CH}_3)$
1155(1)	1168 (6)		$\delta(\text{CD}_3)$
1089(1)	1148 (12)	1140 (2)	$\delta(\text{CH}_3)$
1049(2)	1026 (4)	1076 (3)	$\delta(\text{CD}_3)$
1031(4)	1005 (46)	1005 (63)	$\delta(\text{CD}_3)$
878(5)	861 (10)	854 (6)	$\nu(\text{C}-\text{O}), \nu(\text{CN})$
821(3)	816 (13)	837 (2)	$\delta(\text{NOC})$
	740 (20)	740 (37)	*
		628 (3)	$\delta(\text{CNO})$
598(4)		565 (4)	$\tau(\text{CNOC})$
553(1)	553 (10)	553 (18)	$\tau(\text{CNOC})$
418(2)	432 (8)	458 (3)	$\rho(\text{CNOC})$
		705 (30)	} AsF ₆ ⁻
		689 (3)	
	683 (100)	679 (100)	
	6581 (21)	581 (22)	
	371 (48)	375 (28)	

Raman-Aktivität relativ in %.

(* Schwingungsfrequenzen von [CH₃SO₂]⁺AsF₆⁻)

NMR-Spektroskopie

Im folgenden Abschnitt werden die NMR spektroskopischen Untersuchungen an $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ vorgestellt.

Im ^1H -NMR-Spektrum werden drei Singulets detektieren, ein Singulett bei 4.88 cm^{-1} (Edukt), ein Singulett bei 5.37 cm^{-1} und ein Singulett bei 5.75 ppm . Die Methylgruppe von O-methyliertem Nitromethan wird bei 5.37 cm^{-1} detektiert. Das Protonen-Signal für die Methoxygruppe tritt bei 5.75 ppm auf. Das Verhältnis der Intensitäten liegt bei 1:1. In Übereinstimmung zum ^1H -NMR-Spektrum sind im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale für die beiden C-Atome bei 64.14 ppm ($\text{CH}_3\text{-N}$) und 65.88 ppm ($\text{CH}_3\text{-O}$) zu beobachten, nicht vollständig umgesetztes Edukt wird ebenfalls als Singulett bei 64.16 ppm detektiert. Im ^{19}F -NMR Spektrum beobachtet man bei -57.7 ppm vier Signale im Verhältnis 1:1:1:1, was auf eine ideal okatedrische Umgebung um den Arsenkern des Hexafluoridoarsenates schließen lässt, durch die Kopplung mit dem Quadrupolkern ^{75}As . Das ^{14}N -NMR zeigt ein Singulett bei -11.07 ppm , was eine Tieffeldverschiebung zum Nitromethan darstellt, welches als NMR Standard für Stickstoff NMR-Spektroskopie (0 ppm) dient.^[46]

Die Spektren der Kerne ^1H , ^{19}F , ^{13}C und ^{14}N sind im Folgenden aufgelistet:

^1H -NMR (400 MHz, SO_2 , -45°C): $\delta/\text{ppm} = 2.09$ (s, Aceton-Standard), 4.88 (s, 3H, CH_3NO_2), 5.37 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 5.75 (s, 3H, O-CH_3).

¹³**C-NMR (100 MHz, SO₂, -45 °C):** δ/ppm = 30.01 (CH₃, Aceton ref.), 64.16 (CH₃NO₂, Edukt), 65.88 (s, CH₃-N), 70.57 (s, O-CH₃), 117.90 (d, CFCI₃, Referenz), 160.78 (s, CO₂, Kühlmittel), 206.37 (s, C=O, Aceton, Referenz)

¹⁹**F-NMR (377 MHz, SO₂, -45 °C):** δ/ppm = -57.67 (AsF₆⁻, J=945 Hz), 0.00 (s, CFCI₃)

¹⁴**N-NMR (29 MHz, SO₂, -45 °C):** δ/ppm = 0.00 (s, CH₃NO₂, Standard), -11.07 (s, NO₂)

Quantenchemische Rechnungen

Das [CH₃NO₂CH₃]⁺-Kation wurde auf B3LYP/6-311g++(3df,3pd) Niveau berechnet.^[47-49] Zusätzlich zur Geometrieoptimierung wurde eine Frequenzanalyse durchgeführt. Durch das Anfügen von zwei Fluorwasserstoff-Molekülen wird eine bessere Übereinstimmung der berechneten Schwingungsfrequenzen mit den experimentellen Frequenzen in Abschnitt 2.1.2 erzielt, da hierdurch Wechselwirkungen, die in einem Kristall auftreten auf einfache Weise simuliert werden, die in einer quantenchemisch berechneten Struktur sonst in keiner Weise berücksichtigt würden. Die berechnete, optimierte Struktur ist in Abbildung 2.3 wiedergegeben. Die Geometrieparameter werden im Zusammenhang mit der Kristallstruktur diskutiert.

Tabelle 2.3 stellt ausgewählte Schwingungen des diskutierten Kations, den quantenchemisch berechneten Frequenzen des Kations gegenüber. Hierbei sind die berechneten Frequenzen, denen des „nackten“ Kations als auch des Kations mit zwei 2 HF-Molekülen gegenübergestellt. Die

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

Verbesserung der berechneten Frequenzen ist in der Tabelle 2.3 zu erkennen.

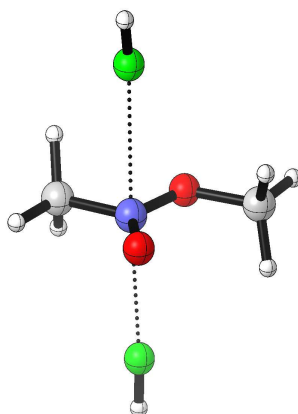


Abbildung 2.3: Berechnete Struktur von $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$ auf B3LYP/6-311g++(3df,3pd) Niveau.

Die Methode, Fluorwasserstoffmoleküle an die Struktur anzufügen, ist ein einfaches Modell, welches dennoch gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Frequenzen der Verbindung liefert, da es Wechselwirkung, wie sie in Kristallsystemen auftreten, auf einfache Weise mit in die Berechnungen einbezieht. Die Positionen der angefügten Fluorwasserstoffmoleküle werden so gewählt, dass sie den wechselwirkenden Anionen in einem korrespondierenden, realen Kristall entsprechen. D.h. die wechselwirkenden Teile der Anionen AsF_6^- bzw. SbF_6^- werden durch HF-Moleküle ersetzt. Diese Methode, HF-Moleküle in der quantenchemischen Berechnung eines Kations zu berücksichtigen wurde bereits in zahlreichen Veröffentlichungen der Gruppe um KORNATH angewandt, um bessere Frequenzanalysen zu erzielen.^[36–38]

Tabelle 2.3: Vergleich ausgewählter exp. gemessenen Schwingungsfrequenzen (RA) mit theoretischen Werten.

	exp.	$[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+$	$[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$
$\nu(\text{N}=\text{O})$	1668 cm^{-1}	1791 cm^{-1}	1733 cm^{-1}
$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{N})$	854 cm^{-1}	932 cm^{-1}	889 cm^{-1}
$\delta(\text{NCO})$	628 cm^{-1}	651 cm^{-1}	631 cm^{-1}

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindung $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (s. Abb. 2.4). Das Kation $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+$ tritt in zwei Orientierungen fehlgeordnet auf (Orientierung A: 74%, Orientierung B: 26%).

Abbildung 2.4 zeigt einen Ausschnitt aus dem Festkörper mit Wasserstoffbrücken zu benachbarten Hexafluoridoantimonat-Anionen sowie Anion-Kation-Wechselwirkungen zwischen den Stickstoff und Fluoratomten. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Verbindung sind in Tab.2.4 angeführt.

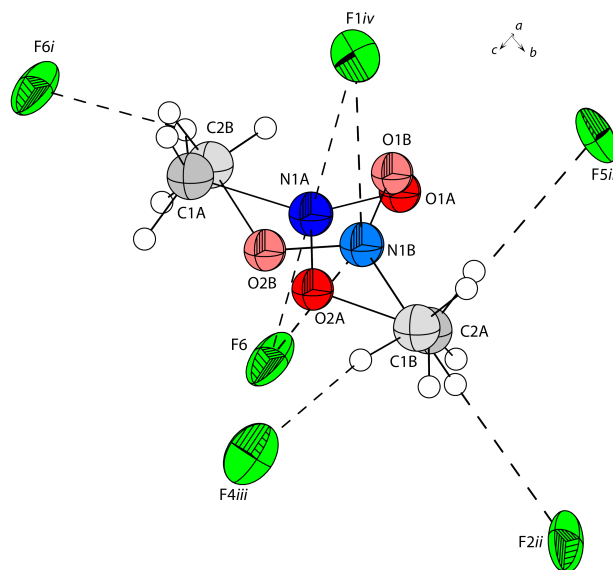


Abbildung 2.4: Ansicht von $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ entlang der a-Achse, Wasserstoffbrücken (50%- Wahrscheinlichkeitsellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome) sind durch gestrichelte Linien angedeutet (Fehlordnung mit Hauptorientierung A 74% und Nebenorientierung 26%). Verwendete Symmetrieoperation, um äquivalente Atome zu erzeugen: $i = 1 - x, -y, 1 - z$; $ii = x, y, -1 + z$; $iii = -x, 1 - y, 1 - z$; $iv = x, -1 + y, -1 + z$.

Die beiden Orientierungen des Kations sind in Abbildung 2.5 zur Verdeutlichung separat dargestellt. Im weiteren werden beide Kationen einzeln betrachtet und diskutiert.

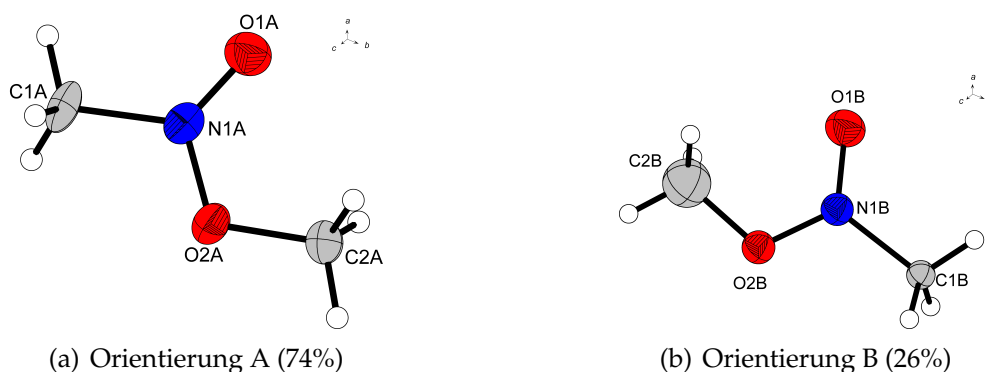


Abbildung 2.5: Struktur des O-Methyliertem Nitromethan.

Im Kation in Orientierung A, liegen die NO-Bindungslängen der methylierten Nitrogruppe bei 1.176(5) Å (N1A-O1A) und 1.304(7) Å (N1A-O2A). Im Kation mit der Orientierung B sind die Bindungslängen etwas länger, und mit größerem Fehler behaftet (1.198(16) Å (N1B-O1B) und 1.277(21) Å (N1B-O2B)).

In beiden Orientierungen ist zu erkennen, dass es sich bei den NO-Bindungen um zwei verschieden lange Bindungen handelt, die einer Einfach- bzw. einer Doppelbindung entsprechen. Im Vergleich hierzu sind in Nitromethan die Bindungslängen beider NO-Bindungen annähernd gleich lang mit 1.21(2) Å bzw. 1.20(2) Å.^[50–52] Diese Änderungen in den Bindungslängen der Nitrogruppe rühren von der neuen Bindung an einem der Sauerstoffe in der Nitrogruppe, wodurch die Mesomeriestabilisierung der NO₂-Gruppe aufgehoben wird. In Abbildung 2.6 ist dies dargestellt und soll die resultierende Entstehung zweier unterschiedlich langer Bindungen verdeutlichen.

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

Tabelle 2.4: Experimentell erhaltene Geometrieparameter für $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ und berechnete Parameter auf Niveau B3LYP/6-311g++(3df,3pd).

$[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$		$[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$
d(C1A-N1A) 1.508(14)	d(C1B-N1B) 1.553(39)	1.4826
d(N1A-O1A) 1.176(5)	d(N1B-O1B) 1.553(39)	1.1744
d(N1A-O2A) 1.304(7)	d(N1B-O2B) 1.553(39)	1.3080
d(O2A-C2A) 1.431(14)	d(O2B-C2B) 1.420(64)	1.4684
d(Sb1-F1)	1.723(3)	
d(Sb1-F2)	1.713(4)	
d(Sb1-F3)	1.697(4)	
d(Sb2-F4)	1.714(4)	
d(Sb2-F5)	1.696(4)	
d(Sb2-F6)	1.714(4)	
$\angle(\text{N1A-O2A-C2A})$ 114.7(6)	$\angle(\text{N1B-O2B-C2B})$ 111.6(27)	115.25
$\angle(\text{O1A-N1A-O2A})$ 122.4(5)	$\angle(\text{O1B-N1B-O2B})$ 121.6(13)	122.74
$\angle(\text{O1A-N1A-C1A})$ 125.0(8)	$\angle(\text{O1B-N1B-C1B})$ 122.4(19)	124.67
$\angle(\text{O2A-N1A-C1A})$ 112.6(9)	$\angle(\text{O2B-N1B-C1B})$ 115.9(17)	112.58

Abstände (d) in Å, Winkel \angle in °.

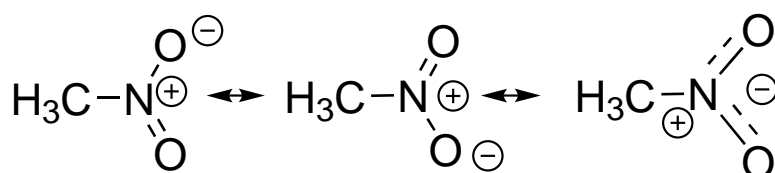


Abbildung 2.6: Mesomere Grenzformeln des Nitromethans.

Im Kation der Orientierung A ist die C–N-Bindung 1.508(14) Å (C1A–N1A) lang. Im Kation mit Orientierung B hingegen ist die Bindung mit 1.553(39) Å etwas länger. In beiden Orientierungen ist die Bindungslänge größer als im Nitromethan (1.488 Å).^[50] Diese veränderte Bindungslänge wird durch die Bindungsverhältnisse im Kation hervorgerufen, das durch die Methylierung ioselekttronisch zu Methylethanoat ist und

damit eine Bindungslänge ähnlich der C–C-Bindung in Essigsäuremethylester besitzt (1.540 Å).^[53]

Die C–O Bindung im Kation A besitzt eine Länge von 1.431(14) Å. Im Vergleich hierzu ist diese entsprechende Bindungen im Kation der Orientierung B 1.420(64) Å lang. Die gemessenen Bindungslängen liegen in den zu erwartenden, Literatur bekannten Bereichen für eine C–O Einfachbindung (1.431 Å).^[53] Unterschiede in den gemessenen Bindungslängen, zwischen beiden Orientierungen sind vorhanden, wie hier aufgezeigt.

In Abbildung 2.7 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hierbei nur die Orientierung A abgebildet. Das Stickstoffatom N1A ist von zwei nahezu perpendicularen N···F-Kontakten umgeben (N1A···F6: 2.719(13) Å, N1A···F1iii: 2.780(13) Å). Das Kation in Orientierung B besitzt die gleiche chemische Umgebung, wie in Orientierung A, mit etwas längeren N···F-Kontakten (N1B···F6: 2.810(23) Å, N1B···F1iii: 2.780(13) Å). In beiden Fällen handelt es sich um starke Kation-Anion-Wechselwirkungen, da die Abstände signifikant kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien sind (3.02 Å).^[54,55]

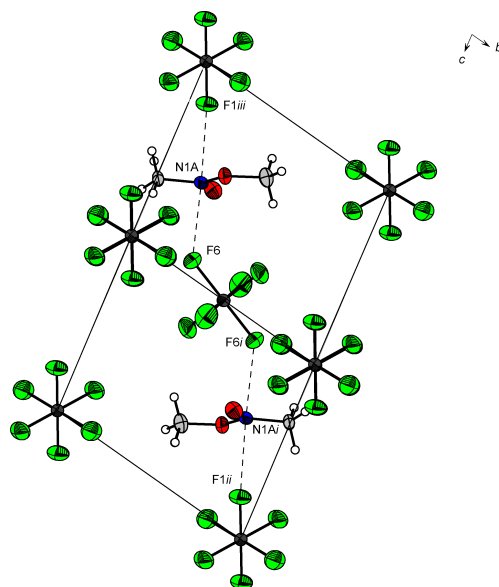


Abbildung 2.7: Ansicht von $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ entlang der a-Achse, 50%- Wahrscheinlichkeitsellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome. Die N–F-Kontakte (N1A ... F6: 2.719(13) Å) sind als gestrichelte Linien dargestellt. Die Nebenorientierung ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Verwendete Symmetrieoperation, um äquivalente Atome zu erzeugen: $i = 1 - x, 1 - y, 1 - z$; $ii = 1 - x, 2 - y, 2 - z$; $iii = x, -1 + y, -1 + z$.

Die Abbildung 2.7 zeigt einen Ausschnitt aus der Schichtstruktur entlang der a-Achse im $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ mit Wechselwirkungen zwischen N1A...F1 und N1A...F6 bzw. N1B...F1 und N1B...F6. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 2.5 abgedruckt.

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

Tabelle 2.5: Kristalldaten von $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$

Formeleinheit	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{As}_2$
M_r	623.66
Kristallgröße, cm^3	$0.2 \times 0.1 \times 0.08$
Kristallsystem	P
Raumgruppe	triklin
a , Å	7.4942(9)
b , Å	7.5610(11)
c , Å	7.7479(12)
α , °	78.487(13)
β , °	66.208(13)
γ , °	81.483(11)
V , Å ³	392.51(10)
Z	1
D_{calcd} , cm^3	2638
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, cm^{-1}	3587
$F(000)$, e	292
$T[\text{K}]$	173(2)
hkl Bereich	$-8 \leq h \leq +9; -9 \leq k \leq +7; -9 \leq l \leq +8$
Refl. gemessen	2898
Refl. eindeutig	1539
R_{int}	0.0388
Param. verfeinert	111
$R(F)/wR(F^2)^a$ (alle Reflexe)	0.0968/ 0.2771
Gewichtungsschema ^b	0.1957/ 0.8847
GoF (F^2) ^c	1142
$\delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), e Å ³	3.772/ -2.723
Gerätetyp	Oxford XCalibur
Lösung, Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97

^a) $R_1 = \Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0|$; ^b) $wR_2 = [\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_0^2)]]^{1/2}$; $w = [o_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$;

^c) $\text{GoF} = \Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/(n - p)^{1/2}$

2.1.3 Fazit

Die Methylierung von Nitromethan zum $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{MF}_6^-$ bzw. $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{MF}_6^-$ (mit $\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) konnte sowohl mit $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ als auch $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{SbF}_6^-$ erreicht werden. Die erhaltenen Produkte wurden schwingungsspektroskopisch, NMR-spektroskopisch als auch röntgenographisch charakterisiert. Die Kristallstruktur weist eine Fehlordnung auf, in der zwei geringfügig verschiedene Ausmaße in den Bindungen der beiden Ordnungen festzustellen sind. In der Röntgenstrukturanalyse zeigten sich zwei nahezu perpendiculare $\text{N} \cdots \text{F}$ -Kontakte zwischen Kation und Anion, die mit $2.719(13) \text{ \AA}$ bzw. $2.780(13) \text{ \AA}$, eine starke Kation-Anion Wechselwirkung darstellen. Zusätzlich wurde die deuterierte Spezies $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ untersucht um die Methylgruppen-Valenzschwingungen eindeutig zuzuordnen.

Das Kation $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$ und $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$ wurde zusätzlich quantenchemisch berechnet, um die schwingungsspektroskopische Analyse und Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu erleichtern. Die quantenchemischen Rechnungen mit addierten Fluorwasserstoffmolekülen erwiesen sich als tragfähiges Modell, dass zwar die Frequenzen etwas überschätzt, da im Festkörper weitere Wechselwirkungen vorhanden sind die in quantenchemischen Rechnungen nicht berücksichtigt werden können, aber dennoch sehr gute Ergebnisse liefert. Die Salze sind hygroskopisch und nur unter -25°C beständig.

2.1.4 Darstellung

$[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$

ZUR Darstellung des $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ wird zunächst CH_3F (1.0 mmol, 34 mg) in einen FEP Reaktor bei -196°C kondensiert. Anschließend wird SO_2 in ca. 50-fachem Überschuß hinzu kondensiert. Dieses Gemisch wird für 3 min auf -30°C erwärmt. Die entstehende klare Lösung wird auf -196°C gekühlt und es wird AsF_5 (1.0 mmol, 169 mg) kondensiert. Dieses Gemisch wird für 10 min auf -30°C erwärmt wobei eine schwach gelbe Lösung entsteht. Diese Lösung wird erneut auf -196°C gekühlt und CH_3NO_2 (1.0 mmol, 61 mg) mit einer Spritze im Stickstoffgegenstrom zur gefrorenen Lösung gegeben. Die Lösung wird nach Auftauen bei -78°C zur Reaktion gebracht und danach im dynamischen Vakuum über einen Zeitraum von 2 d vom Lösemittel befreit. Man erhält eine farblose, kristalline Substanz die unterhalb von -35°C beständig ist. In analoger Weise wurde $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ ausgehend von CD_3NO_2 (1.0 mmol, 64 mg) dargestellt.

$[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$

DIE Darstellung des $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ erfolgt, in dem SbF_5 (1 mmol, 433 mg) in einen auf -196°C gekühlten FEP-Reaktor kondensiert wird. Hierzu wird SO_2 in ca. 100-fachem Überschuß hinzu kondensiert. Dieses Gemisch wird für 5 min auf -10°C erwärmt. Die entstehende klare Lösung wird auf -196°C gekühlt und es wird CH_3F

(1.0 mmol, 34 mg) kondensiert. Dieses Gemisch wird für 15 min auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und zur Reaktion gebracht. Es entsteht eine gelbe Lösung, die erneut auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt wird. CH_3NO_2 (1.0 mmol, 61 mg) mit einer Spritze im Stickstoffgegenstrom zur gefrorenen Lösung gegeben. Nach Auftauen wird die Lösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Reaktion gebracht und anschließend im dynamischen Vakuum über einen Zeitraum von 2 d vom Lösemittel befreit. Man erhält eine farblose, kristalline Substanz die unterhalb $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil ist.

2.2 O-methyliertes Nitrobenzol

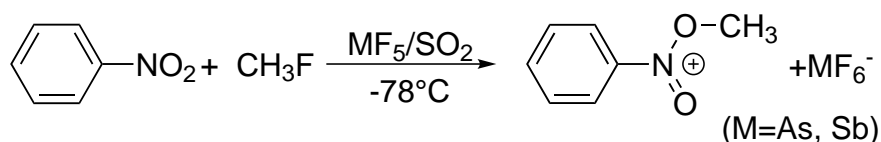
2.2.1 Einleitung

Dieses Kapitel befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung von O-methyliertem Nitrobenzol. Die Darstellung erfolgte mit Hilfe von $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ bzw. $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$.^[27,56] Die Methylierung von Nitrobenzol wurde bisher lediglich NMR-spektroskopisch von Olah *et.al.* untersucht, eine weitere Charakterisierung und die Isolierung der Verbindungen erfolgte bisher nicht.^[57] Im Unterschied zum in dieser Arbeit verwendeten Methylierungsreagenz $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$), verwendete Olah SO_2ClF als Reagenz um $[\text{CH}_3\text{OSOCIF}]^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) zu erhalten, das eine sehr ähnliche Reaktivität besitzt wie $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$), aber die Löslichkeit der Edukte in SO_2ClF geringer ist.^[56] Mit Nitrobenzol als einfachste, aromatische Nitroverbindung soll im Folgenden, vertieft untersucht werden, ob der Aromat im Vergleich zum zuvor beschriebenen Nitro-

methan einen Einfluß auf die Methylierbarkeit der Nitrogruppe besitzt.^[57]

2.2.2 Synthese

Die Verbindungen $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ lassen sich quantitativ aus PhNO_2 , CH_3F und AsF_5 bzw. SbF_5 aus SO_2 , wie in nachfolgender Gleichung, darstellen.



Die Darstellung der Salze erfolgt durch Zugabe von Nitrobenzol zum zuvor aus CH_3F und MF_5 ($\text{M}=\text{As, Sb}$) in SO_2 gebildeten Methylierungsreagenz $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ bzw. $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{SbF}_6^-$. Man erhält in beiden Fällen einen hellgelben fein kristallinen Feststoff, der im Falle des Hexafluoridoarsenates bis -25°C und im Falle des Hexafluoridoantimonats bis -19°C beständig ist. Beide Verbindungen sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich.

2.2.3 Charakterisierung

Schwingungsspektroskopie

In Abbildung 2.8 sind die Raman- und IR-Spektren von $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ abgebildet. Die gemessenen Raman- und IR-Schwingungsfrequenzen der beiden Ver-

bindungen sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst und um quantenchemisch berechnete Frequenzen ergänzt. Die Zuordnung der gemessenen Frequenzen erfolgt durch den Vergleich der experimentell erhaltenen Werte mit den quantenchemisch berechneten Werten sowie durch Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen des Eduktes Nitrobenzol.

Die gemessenen Valenz-Schwingungsfrequenzen der C–H-Bindungen für Aromaten liegen im gleichen Frequenzbereich, wie die einer Methylgruppe.^[58] In beiden Verbindungen $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ sind die Intensitäten der gemessenen Schwingungsfrequenzen im Bereich der Valenzschwingungsfrequenzen für C–H-Schwingungen von geringer Intensität, stehen aber dennoch im Einklang mit den berechneten Frequenzen aus der quantenchemischen Rechnung. Methylgruppen besitzen drei Raman-aktive Valenzschwingungen, zwei antisymmetrische und eine symmetrische Schwingung. Im AsF_6^- -Salz lassen sich folgende Linien und Banden der Methylgruppe zuordnen 3052 cm^{-1} , $2969\text{ cm}^{-1}(\text{RA}) / 3043\text{ cm}^{-1}$, $2930\text{ cm}^{-1}(\text{IR})$. Im SbF_6^- -Salz sind folgende Schwingungen der Methylgruppe im Schwingungsspektrum zuzuordnen $2987\text{ cm}^{-1}(\text{RA}) / 3020\text{ cm}^{-1}$, $2980\text{ cm}^{-1}(\text{IR})$.

Die Nitrogruppe im Nitrobenzol besitzt zwei NO-Valenzschwingungsfrequenzen, die bei 1527 cm^{-1} und 1340 cm^{-1} registriert werden.^[58,59] Im methylierten Nitrobenzol sind die Frequenzen der N=O-Bindung bei $1627\text{ cm}^{-1}(\text{RA}) / 1624\text{ cm}^{-1}(\text{IR})$ im $[\text{PhNO}_2\text{Me}^+]\text{AsF}_6^-$ und bei $1626\text{ cm}^{-1}(\text{RA}) / 1626\text{ cm}^{-1}(\text{IR})$ im $[\text{PhNO}_2\text{Me}^+]\text{SbF}_6^-$ zu beobachten. Die Schwingung der N–O-Bindung ist bei $1104\text{ cm}^{-1}(\text{RA}) / 1103\text{ cm}^{-1}(\text{IR})$

im

$[\text{PhNO}_2\text{Me}]^+\text{AsF}_6^-$ und bei 1103 cm^{-1} (RA) / 1101 cm^{-1} (IR) im $[\text{PhNO}_2\text{Me}^+]\text{SbF}_6^-$ detektierbar. Es ist zu erkennen, dass eine Schwingungsfrequenz blau-verschoben wird und die andere Schwingungsfrequenz rot-verschoben wird. Diese Veränderung in den Schwingungsfrequenzen entsteht durch die neue O–C-Bindung an der Nitrogruppe, durch die eine N=O- und eine N–O-Bindung entsteht. Im Edukt hingegen lässt sich eine antisymmetrische- und eine symmetrische $\nu(\text{NO}_2)$ Schwingung detektieren, da dort die Gruppe mesomeriestabilisiert vorliegt (vgl. hierzu Abbildung 2.6).^[60] Die oben erwähnte C–O-Valenzschwingung, die durch die O-Methylierung entsteht, lässt sich in den Raman-Schwingungsspektren nicht detektieren. Im IR-Spektrum von $[\text{PhNO}_2\text{Me}]^+\text{AsF}_6^-$, als auch von $[\text{PhNO}_2\text{Me}^+]\text{SbF}_6^-$ lässt sich eine Bande bei 901 cm^{-1} detektieren, die dieser Schwingung zuzuordnen ist. Die C–N Schwingungsfrequenz in Nitroaromaten ist für gewöhnlich bei Schwingungsfrequenzen zwischen 920 cm^{-1} und 850 cm^{-1} detektierbar.^[59] Im $[\text{PhNO}_2\text{Me}]^+$ ist die Schwingungsfrequenz der C–N-Bindung deutlich blau verschoben, zu einer energiereicheren Frequenz von $1226\text{ cm}^{-1}/1220\text{ cm}^{-1}$ (RA/IR) im AsF_6^- -Salz und $1226\text{ cm}^{-1}/1228\text{ cm}^{-1}$ (RA/IR) im $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Salz. Diese Verschiebung der Schwingungsfrequenz lässt sich durch die mesomeren Grenzformeln erklären, wie in Abbildung 2.11 dargestellt. Durch die Mesomerie in der Verbindung kann die Ladung über das aromatische System verteilt werden und dadurch die $\nu(\text{C–N})$ blauverschoben detektiert werden, da die Bindung gestärkt wird.^[61]

Die weiteren Schwingungen, des Kations bleiben von der Methylier-

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

rung unbeeinflusst und sind durch Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen des Eduktes Nitrobenzol zu zuordnen.^[60] Insgesamt ist eine gute Übereinstimmung der experimentell gemessenen Frequenzen und den quantenchemisch berechneten Frequenzen in diesem Kation festzustellen. Für das AsF_6^- Anion erwartet man bei idealer Oktaedersymmetrie fünf Schwingungen, drei Raman- und zwei IR-aktive Schwingungen. Im Hexafluoridoarsenat-Salz treten Raman-Linien bei 685 cm^{-1} , 578 cm^{-1} , 370 cm^{-1} und IR-Banden bei 700 cm^{-1} , 395 cm^{-1} auf, was auf eine ideale Oktaedersymmetrie des Anions schließen läßt. Die Schwingungen bei 681 cm^{-1} , 654 cm^{-1} , 596 cm^{-1} , 301 cm^{-1} , 231 cm^{-1} im Raman-Spektrum und die Banden bei 699 cm^{-1} , 666 cm^{-1} , 580 cm^{-1} im IR-Spektrum wurden dem $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anion zugeordnet.^[62]

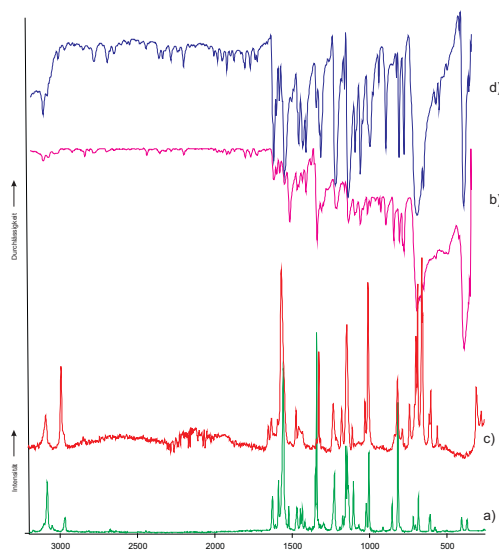


Abbildung 2.8: Schwingungsspektren von $[\text{PhNO}_2\text{Me}]^+\text{AsF}_6^-$:
a) Tieftemperatur-FT-Raman-Spektrum,
b) Tieftemperatur-FT-IR-Spektrum;
 $[\text{PhNO}_2\text{Me}^+][\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-]$: c) Tieftemperatur-FT-Raman-Spektrum, d) Tieftemperatur-FT-IR-Spektrum

Tabelle 2.6: Gemessene und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$

$[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$		$[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$		$[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$	
calc (Raman/IR)	Raman	IR	Raman	IR	Zuordnung
3233 (97/28)	3190 (1)			3226 w	$\nu(\text{CH})$
3226 (84/8)	3174 (1)			3149 w	$\nu(\text{CH})$
3213 (163/1)	3105 (1)	3116 w		3117 m	$\nu(\text{CH})_{\text{as}}$
3208 (93/1)	3084 (26)	3084 w	3086 (20)	3090 w	$\nu(\text{CH})_{\text{as}}$
3202 (53/1)				3020 m	$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
3195 (57/0)				2980 w	$\nu(\text{CH})_{\text{as}}$
3168 (52/0)	3052 (2)	3043 vw	2987 (49)		$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
3073 (285/1)	2969 (7)	2930 w			$\nu(\text{CH}_3)$
1662 (41/95)	1627 (16)	1624 w	1626 (10)	1626 s	$\nu(\text{N=O})$
1611 (62/59)	1589 (18)	1587 w	1587 (4)		$\nu(\text{C=C})$
1590 (201/258)	1559 (81)	1557 w	1562 (100)	1558 s	$\nu(\text{C=C})$
1503 (2/5)	1522 (11)	1522 m		1511 s	$\delta(\text{CCH})$
1495 (19/11)	1469 (11)	1475 w	1467 (21)	1464 m	$\delta(\text{CCH})$
1479 (14/11)	1447 (8)	1464 w	1451 (7)	1441 w	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
1474 (14/11)	1434 (10)	1441 m	1425 (2)	1418 s	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
1458 (8/34)	1418 (4)	1418 w			$\delta(\text{CH}_3)$
1376 (5/25)	1351 (17)	1346 br, sh		1351 m	$\delta(\text{CCH})$
1363 (2/5)	1342 (100)		1319 (57)	1331 w	$\delta(\text{CCH})$
1257 (43/249)	1296 (3)				$\delta(\text{CCH})$

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

$[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+(\text{2HF})$	$[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$	$[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$	Zuordnung
calc (Raman/IR)	Raman	IR	
1216 (3/19)	1226 (29)	1220 w	$\delta(\text{CCH})$ und $\nu(\text{C-N})$
1201 (8/2)	1192 (2)		$\delta(\text{CH})$
1162 (28/157)	1173 (5)	1169 w	$\delta(\text{CCH})$ und $\delta(\text{CH}_3)$
1161 (36/225)	1153 (43)		$\delta(\text{CCH})$ und $\delta(\text{CH}_3)$
1123 (3/30)	1144 (23)	1143 br, sh	$\delta(\text{CCH})$
1085 (12/102)	1104 (25)	1103 w	$\nu(\text{N-O})$
1041 (0/0)			$\delta(\text{CCH})_{\text{oop}}$
1038 (42/2)	1068 (2)	1066 m	$\delta(\text{CCH})$
1018 (1/0)	1020 (13)	1020 w	$\delta(\text{CCH})_{\text{oop}}$
986 (0/1)		968 w	$\delta(\text{CCH})_{\text{oop}}$
930 (1/21)	913 (2)	901 w	$\nu(\text{C-O})$
850 (1/0)	854 (14)	851 m	$\delta(\text{CCH})_{\text{oop}}$
823 (70/52)	817 (65)	814 m	$\delta(\text{NOC})$
809 (0/20)		785 m	$\delta(\text{CCH})$
723 (0/52)	717 (7)		$\delta(\text{CCH})$ und $\delta(\text{CNO})$
691 (1/0)	703 (3)	700 s,sh	$\delta(\text{CCC})$
657 (1/17)			$\delta(\text{CCC})_{\text{oop}}$
617 (8/1)	608 (9)		$\delta \text{ CCC}$
503 (2/2)			$\delta(\text{CNO})$
438 (0/0)			$\delta(\text{CCC})_{\text{oop}}$
399 (1/0)			$\delta(\text{CCC})_{\text{oop}}$
373 (9/7)	405 (7)	395 s,sh	$\delta(\text{CCC})$
361 (1/22)			$\delta(\text{NOC})$

[PhNO ₂ CH ₃] ⁺ (2HF)	[PhNO ₂ CH ₃] ⁺ AsF ₆ ⁻	[PhNO ₂ CH ₃] ⁺ Sb ₂ F ₁₁ ⁻
calc (Raman/IR)	Raman	IR
209 (0/16)		
195 (1/1)		
111 (1/3)		
77 (0/1)		
39 (4/0)		
	685 (18)	699 s,sh
	578 (2)	660 w
	370 (6)	580 m
		302 (28)
		231 (33)
		} AsF ₆ ⁻ bzw. Sb ₂ F ₁₁ ⁻

Berechnet mit B3LYP/6-311g++(3df,3pd), unskaliert, IR-Intensität in km/mol,

Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4 \mu^{-1}$ bzw. relativ in % bei gemessenen Frequenzen.

NMR-Spektroskopie

Die gemessenen Tieftemperatur NMR-Spektren von $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ werden im folgenden diskutiert. Alle NMR-Proben wurden bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{SO}_2(\text{l})$ gemessen. Nähere Informationen zur Messmethode sind im Abschnitt 5.4 zu finden.

Im ^1H -NMR-Spektrum wird für die aromatischen Protonen im Bereich 8.7 ppm und 9.6 ppm ein Multiplett beobachtet wie es zu erwarten ist.^[63] Man beobachtet des weiteren ein Singulett für die Protonen der O-Methylgruppe bei 5.7 ppm. Im Vergleich hierzu seien die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von OLAH ^[64] erwähnt in diesen Studien ließen sich für das $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ ähnliche Verschiebungen detektieren, wie sie hier im $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ detektiert werden. Die chemische Verschiebung der Protonen liegt bei diesen beiden Untersuchungen um 1 ppm im Tieffeld.^[33] Dieser Unterschied läßt sich auf ein anderes Lösungsmittel in der erwähnten Studie zurückführen, da dort SO_2ClF als Lösungsmittel verwendet wurde, was einen Einfluß die chemische Verschiebung hat.^[65]

Die Beobachtungen beim ^1H -NMR-Spektrum stehen im Einklang mit den im ^{13}C -NMR beobachteten Signalen. Für die aromatischen Kohlenstoffatome detektiert man die entsprechenden Signale im Bereich von 148 ppm-128 ppm, wie zu erwarten ist.^[63]

Das Signal für das O-Methyl-Kohlenstoffatom tritt bei 67.8 ppm auf. An Sauerstoff gebundene Methylgruppen lassen sich üblicherweise in diesem Bereich detektieren.^[34]

Im ^{14}N -NMR Spektrum wird das Signal des Stickstoffes bei -11.8 ppm detektiert. Es ist somit um 20 ppm gegenüber dem Edukt Nitrobenzol Hochfeld verschoben, welches bei 8.0 ppm ein Singulett für das Stickstoffatom zeigt.^[66]

Im ^{19}F -NMR Spektrum beobachtet bei -53.9 ppm ein Singulett mit großer Halbwertsbreite für die Fluoratome des Anions AsF_6^- . Diese hohe Halbwertsbreite ergibt sich durch die Kopplung mit dem Arsenkern, der einen Spin von $3/2$ besitzt.^[67]

^1H -NMR (400 MHz, SO_2 , -45°C): $\delta/\text{ppm}=5.77$ (s, 3H; O-CH₃), 8.77 (m, 2H, Ar-H), 9.17 (m, 1H, Ar-H), 9.54 (m, 2H, Ar-H);

^{13}C NMR (100 MHz, SO_2 , -45°C): $\delta/\text{ppm}=67.8$ (O-CH₃), 129.2 (s, Ar-C), 133.1 (s, Ar-C), 143.4 (s, Ar-C), 146.8 (s, Ar-C);

^{14}N NMR (29 MHz, SO_2 , -45°C): $\delta/\text{ppm}=-11.8$ (bs, -NO(OCH₃));

^{19}F NMR (37 MHz, SO_2 , -45°C): $\delta/\text{ppm}=-53.9$ (bs, AsF_6^-).

Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen des Kations erfolgten auf B3LYP/6-311g++(3df,3pd) Niveau.^[47–49] Die Gewählte Methode und der gewählte Basissatz liefern sehr gute geometrische Optimierungen in akzeptabler Zeit.

Die Struktur, bzw. Geometrieoptimierung, sowie die darauf basierende Frequenzanalyse des Kations wurde mit einem Addukt $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$ durchgeführt, wie unten in Abbildung 2.9 dargestellt. Die Bindungswinkel und -längen stimmen mit den Werten aus der Einkristallrönt-

genstrukturanalyse gut überein (Vgl. Abschnitt 2.2.3). Die berechneten Schwingungsmoden lassen sich befriedigend den experimentell erhaltenen Schwingungsspektren zuordnen, aber die berechneten Schwingungsfrequenzen bei hohen Wellenzahlen werden von der Rechnung überschätzt.^[68]

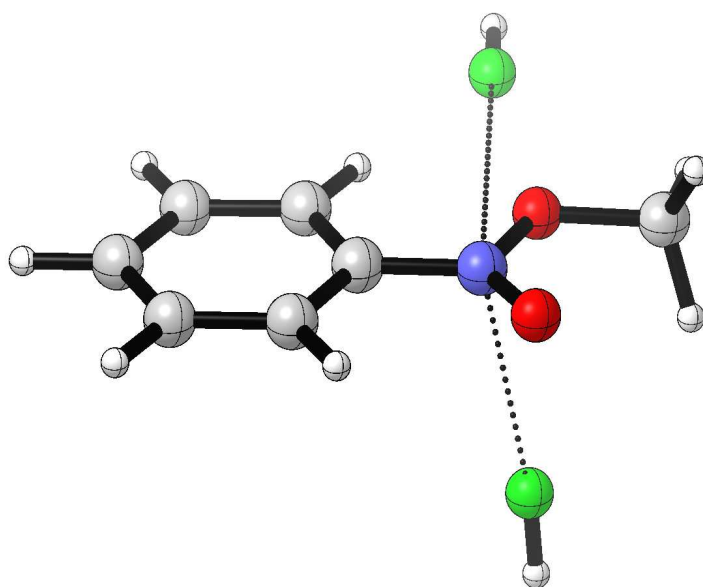


Abbildung 2.9: Berechnete Struktur des *O*-methyliertem Nitrobenzol 2HF-Adukts auf B3LYP/6-311g++(3df,3pd) Niveau.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Farblose Kristalle von $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ wurden durch Umkristallisation aus Schwefeldioxid erhalten und röntgenographisch untersucht. Die Verbindung $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*, mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 2.10 ist die asymmetrische Einheit von $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ abgebildet.

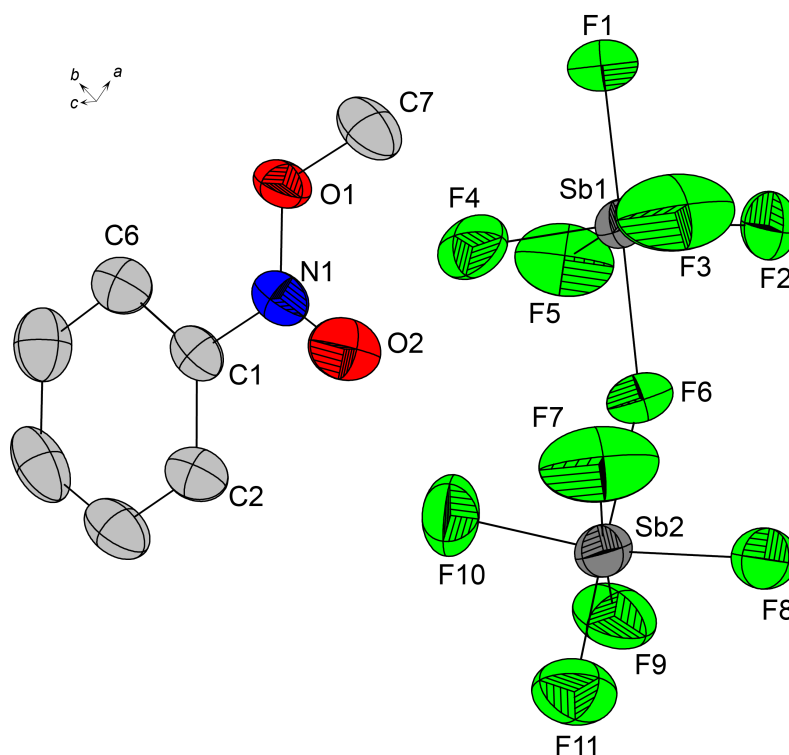


Abbildung 2.10: O-Methyliertes Nitrobenzol als $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Salz. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrioperationen $i = x; 1.5 - y; 0.5 + z$ (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.)

Die C–C-Bindungslängen im aromatischen Ring (C1 bis C6) liegen mit 1.38 Å im zu erwartenden Bereich für Aromaten und bleiben von der Methylierung unbeeinflusst.^[69] Der N–O-Bindungsabstand liegt bei 1.315 Å und der N=O-Bindungsabstand liegt bei 1.190 Å im Nitrobenzol hingegen sind beide N–O-Bindungen ca. 1.208 Å.^[70] Die neu geknüpfte C–O-Bindung ist mit 1.475 Å, im zu erwartenden Bereich für C–O-Bindungen.^[69] Da sich die Bindungsverhältnisse am Stickstoff durch die Methylierung verändern, bleibt auch die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung nicht unbeeinflusst. Die C1–N1-Bindung ist mit

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

1.436 Å um 0.05 Å verkürzt gegenüber der gleichen Bindung im Nitrobenzol.

Der Dihedrale Winkel der methylierten Nitrogruppe und dem Aromaten liegt bei $4.5(7)^\circ$ und ist damit etwas größer als in Nitrobenzol $\phi(\text{Ph}/\text{NO}_2: 2.12^\circ)$.^[69]

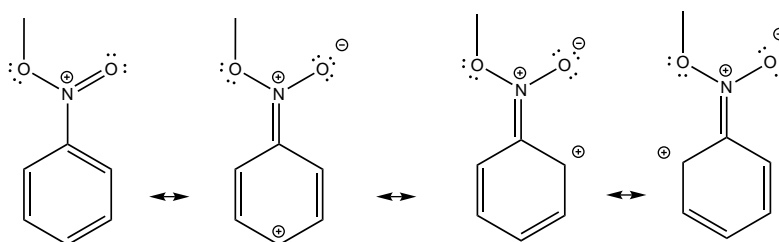


Abbildung 2.11: Mesomere Grenzstrukturen von $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+$.

Die Bindungsverhältnisse dieses Kations gleichen denen, des isoelektronischen Benzoessäuremethylester, wie in Abbildung 2.11 an den mesomeren Grenzstrukturen zu erkennen ist.^[71,72]

In Tabelle 2.7 sind ausgewählte, experimentell erhaltenen Bindungslängen und Winkel des Kations $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+$, den quantenchemisch berechneten Werten gegenüber gestellt. Die berechneten Werte stehen hierbei im Einklang mit den experimentell erhaltenen Werten. Eine ausführlichere Auflistung gemessener Werte findet sich in Tabelle 2.9. Die Geometrieparameter des $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst. Sie entsprechen den, in der Literatur bekannten Werten.^[73–76] Das $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ Anion besteht aus zwei Oktaedern die über ein Fluoratom verbrückt sind und gegeneinander in gestaffelter Konformation ausgerichtet sind (s. Abb. 2.10).

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

Tabelle 2.7: Experimentell erhaltene Werte für $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ und quantenchemisch ererechnete Werte für $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$

	$[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ exp.	$[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$ B3LYP/6-311g++(3df,3pd)
d(N1=O2)	1.190(8)	1.190
d(N1–O2)	1.315(7)	1.329
d(C1–N1)	1.436(8)	1.415
d(O1–C7)	1.476(7)	1.458
$\angle(\text{O1–N1=O2})$	121.2(6)	120.8
$\angle(\text{C1–N1–O1})$	114.4(5)	114.2
$\angle(\text{C1–N1=O2})$	121.0(6)	124.9
$\angle(\text{N1–O1–C1})$	113.8(5)	114.8
$\angle(\text{C7–O1–N1–O2})$	0.4(8)	2.4
$\angle(\text{C2–C2–N1–O1})$	3.4(5)	0.5

Abstände in Å und Winkel \angle in °.

Der Winkel Sb1-F6-Sb2 beträgt $151.7(2)^\circ$. Die Sb-F Bindungslänge des verbrückenden Fluoratoms F6 (Sb1-F6: 2.027 Å und Sb2-F6: 2.015(4) Å) sind erwartungsgemäß länger als die terminalen Sb-F-Bindungen (1.816 Å-1.855 Å). Im folgenden werden die Kation-Anion-Wechselwirkungen in $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ beschrieben. Es ist eine Kation-Anion-Wechselwirkung zwischen N1 und F5 zu erkennen, der $\text{N}\cdots\text{F}$ -Kontakt hat eine Länge von 2.924(6) Å, was 0.19 Å unter der Summer der van-der-Waals Radien der Atome liegt.^[54,55] Eine Wasserstoffbrücke findet man zwischen der CH_3 -Gruppe und einem Fluoratom des Anions. Der Donor-Akzeptor Abstand $\text{CH}\cdots\text{F}$ von C3H3 \cdots F6 beträgt 3.171 Å und stellt ein schwache Wasserstoffbrücke dar. Der Abstand C3H3 \cdots F11 ist mit 2.981 Å um 0.24 Å unter der Summer der van-der-Waals Radien und stellte eine starke Wasserstoffbrücke dar.^[77,78] Diese

Wechselwirkungen haben eine Schichtstruktur entlang der b-Achse zur Folge, wie man in Abbildung 2.12 erkennen kann.

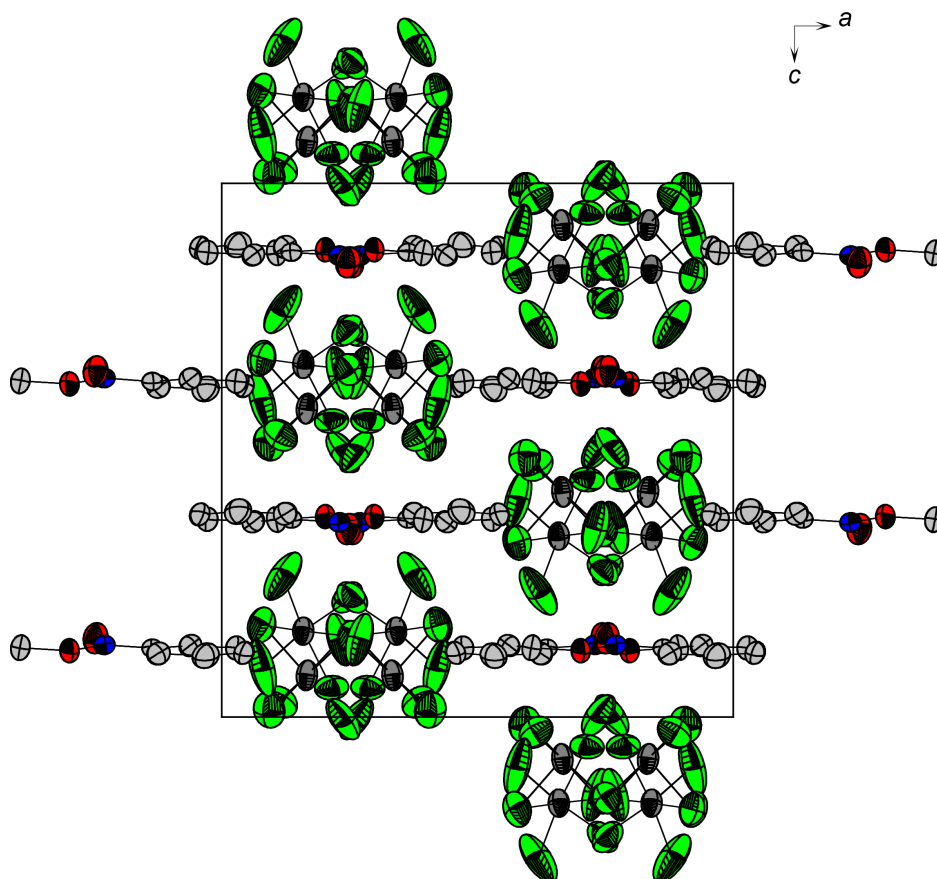


Abbildung 2.12: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ Röntgenstruktur entlang der b-Achse zeigt eine Schichtfolge (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.)

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

Tabelle 2.8: Kristalldaten von $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$

Formeleinheit	$\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_{11}\text{NO}_2\text{Sb}_2$
M_r	590.64
Kristallgröße, cm^3	$0.2 \times 0.1 \times 0.08$
Kristallsystem	Pbcn
Raumgruppe	orthorhombisch
a , Å	14.1340(11)
b , Å	15.356(12)
c , Å	14.726(2)
α , °	90
β , °	90
γ , °	90
V , Å ³	3196.2(6)
Z	8
D_{calcd} , cm^3	2.455
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, cm^{-1}	3.498
$F(000)$, e	2192
$T[\text{K}]$	173
hkl Bereich	$-14 \leq h \leq +17$ $-18 \leq k \leq +14$ $-18 \leq l \leq +17$
Refl. gemessen	14043
Refl. eindeutig	3130
R_{int}	0.0399
Param. verfeinert	209
$R(F)/wR(F^2)^a$ (alle Reflexe)	0.0581/ 0.0988
Gewichtungsschema ^b	0.0303/ 16.6613
GoF (F^2) ^c	1.058
$\delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), e Å^3	1.296/ -1.616
Gerätetyp	Oxford XCalibur
Lösung, Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97

^a $R_1 = \Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0|$; ^b $wR_2 = [\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_0^2)]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$;

^c $\text{GoF} = \Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/(n - p)^{1/2}$

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$

Abstände [Å]			
N1-C1	1.436(8)	Sb1-F5	1.835(4)
N1-O1	1.315(7)	Sb1-F6	2.028(4)
N1-O2	1.190(8)	Sb2-F6	2.015(4)
O1-C7	1.476(7)	Sb2-F7	1.822(6)
Sb1-F1	1.839(5)	Sb2-F8	1.855(5)
Sb1-F2	1.816(7)	Sb2-F9	1.839(5)
Sb1-F3	1.828(7)	Sb2-F10	1.835(5)
Sb1-F4	1.851(4)	Sb2-F11	1.846(5)
Winkel [°]			
O1-N1-C1	114.4(5)	N1-C1-C6	119.6(6)
O1-N1-O2	121.2(6)	N1-C1-C2	116.5(6)
O2-N1-C1	124.4(6)	C2-C1-C6	123.8(6)
N1-O1-C7	113.8(5)	Sb1-F6-Sb2	151.7(2)
Torsionswinkel [°]			
C7-O1-N1-O	2 0.4(8)	O1-N1-C1-C2	-175.9(5)
O1-N1-C1-C6	4.5(7)		

2.2.4 Fazit

Die O-Methylierung von Nitrobenzol gelingt sowohl als $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ als auch $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ Salz. Die erhaltenen Salze wurden schwingungsspektroskopisch und zusätzlich im Falle des $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ röntgenographisch und im Falle des $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die quantenchemischen Rechnungen stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen. An Hand dieser Methylierungen konnte gezeigt werden, dass auch das sehr schwache Nukleophil Nitrobenzol methyliert werden kann und das entstehende Kation, isolierbar ist.^[22]

2.2.5 Darstellung

[PhNO₂CH₃]⁺AsF₆[−]

AsF₅ (1.00 mmol, 170 mg) wird in einen FEP-Reaktor bei −196 °C kondensiert. Zur Lewisäure wird unter gleichen Bedingungen SO₂ (2.5 g) kondensiert und für 5 min auf −45 °C erwärmt. Nach erneutem Kühlen auf −196 °C wird CH₃F (1.00 mmol, 34 mg) kondensiert und die Lösung erneut für 5 min auf −45 °C erwärmt. Hierbei entsteht eine schwach gelbe Lösung, die wieder auf −196 °C abgekühlt wird. Unter Stickstoffgegenstrom wird mittels Spritze Nitrobenzol (1.00 mmol, 123.00 mg) zu dem Methylierungsreagenz gegeben und anschließend für 20 min auf −50 °C erwärmt. Hierbei entsteht eine hellgelbe Suspension. Die Suspension wird anschließend in einem Kältebad bei −50 °C langsam über 2 d im dynamischen Vakuum von überschüssigem SO₂ befreit. Man erhält quantitativ, farblose, hydrolyse und luftempfindliche Kristalle, die unterhalb von −25 °C beständig sind.

[C₆H₅NO₂CH₃]⁺Sb₂F₁₁[−]

SbF₅ (2.0 mmol, 440 mg) wird in einem FEP-Reaktor bei −196 °C vorgelegt. Hierzu wird SO₂ (5 g) kondensiert und anschließend für 10 min auf −15 °C erwärmt. Nach erneutem Kühlen auf −196 °C wird CH₃F (1.00 mmol, 34 mg) auf das Gemisch kondensiert. Es wird erneut für 15 min auf −15 °C erwärmt. Hierbei entsteht eine farblose, klare Lösung, die wieder auf −196 °C abgekühlt wird. Unter Stickstoffgegenstrom wird mittels Spritze Nitrobenzol (1.0 mmol, 123.00 mg) zu dem

Methylierungsreagenz gegeben und für 25 min auf -35°C erwärmt, es entsteht eine gelbe Suspension, die anschließend in einem Kältebad bei -35°C über 3 d im dynamischen Vakuum von überschüssigem SO_2 befreit. Man erhält quantitativ, kleine, gelbe blättchenförmige Kristalle, die unterhalb -18°C beständig sind und sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen.

2.3 O-methyliertes o-Nitrotoluol

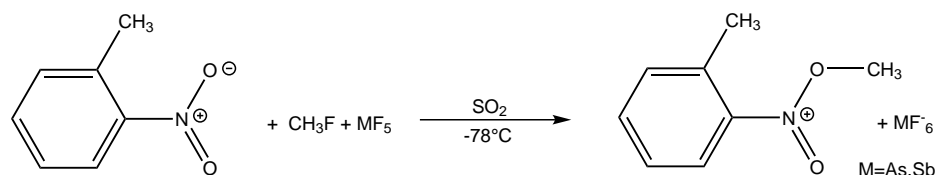
2.3.1 Einleitung

Im Folgenden wird die Methylierung von o-Nitrotoluol diskutiert. Die Methylierung erfolgt mit Hilfe des Methylierungsreagenz $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ bzw. $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{SbF}_6^-$.^[27,56] o-Nitrotoluol wurde bisher noch nicht hinsichtlich seiner Methylierbarkeit untersucht, obwohl es eine bemerkenswerte Eigenschaft besitzt. Der Dieeder-Winkel im 2-Nitrotoluol zwischen dem Phenylring und der Nitrogruppe ist mit 32° charakteristisch für dieses Nitro-Toluol-Isomer, alle anderen mono-Nitroaromaten sind nahezu planar.^[79] Durch diese Methylgruppe in vicinaler Position und einem charakteristischen Dieeder-Winkel ist der Einfluß der Gruppe auf die Methylierbarkeit von Interesse.

2.3.2 Synthese

Die Salze $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ lassen sich quantitativ aus o-TolNO₂, CH₃F und AsF₅ bzw. SbF₅

aus SO_2 , gemäß folgender Gleichung darstellen.



Die Darstellung der Salze erfolgt durch Zugabe von *o*-Nitrotoluol zum zuvor aus AsF_5 bzw. SbF_5 und CH_3F in SO_2 gebildeten Methylierungsreagenz $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$). Man erhält in beiden Fällen einen hellgelben, feinpulvrigen Feststoff, der im Falle des Hexafluoridoarsenat bis -25°C und im Falle des Hexafluoridoantimonats bis -19°C beständig ist. Beide Substanzen sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich.

2.3.3 Charakterisierung

Schwingungsspektroskopie

Die Salze wurden Raman- und IR-Schwingungsspektroskopisch untersucht. In Abbildung 2.13 sind die Schwingungsspektren abgebildet. Die gemessenen Schwingungsfrequenzen aller Salze sind in Tabelle 2.10 wiedergegeben und quantenchemisch berechneten Frequenzen gegenübergestellt. Die Zuordnung der Frequenzen erfolgt durch den Vergleich der experimentell erhaltenen Werte mit quantenchemisch berechneten Frequenzen und desweiteren durch den Vergleich mit den Edukt Schwingungen von *o*-Nitrotoluol.^[60]

Die C–H-Valenzschwingungsfrequenzen des Aromaten werden im gleichen Frequenzbereich wie im zuvor beschriebenen Kapitel Nitrobenzol (Kap. 2.2.3) detektiert. Obwohl Methylgruppen drei Raman-aktive und zwei IR-aktive Schwingungen besitzen, können in der vorliegenden Verbindung nur folgende Linien und Banden für die Methylgruppen detektiert werden. Im AsF_5^- -Salz sind bei 2940 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} (RA) Linien im Raman-Spektrum und bei 2858 cm^{-1} , 2155 cm^{-1} (IR) Banden im IR-Spektrum detektierbar. Im SbF_6^- -Salz bei 2926 cm^{-1} (RA) ist die einzige, beobachtbare Valenzschwingung der *o*-Methylgruppe zu finden.^[61] Die geringe Intensität der Schwingungsfrequenzen im Bereich der Methyl-Valenzschwingungen ist bereits im Nitrobenzol aufgetreten und ist auch in dieser Verbindung erkennbar, wodurch nicht mehr alle Schwingungen zugeordnet werden können. Die Nitrogruppe im *o*-Nitrotoluol besitzt zwei Valenzschwingungsfrequenzen, die bei ca. 1530 cm^{-1} und 1340 cm^{-1} detektierbar sind.^[58,59] Im Vergleich hierzu tritt im *O*-methylierten *o*-Nitrobenzol die $\nu(\text{N–O})$ -Schwingung kombiniert mit $\delta(\text{N–C})$ -Schwingung auf und ist bei 1349 cm^{-1} (RA) / 1346 cm^{-1} (IR) im AsF_6^- -Salz und bei 1341 cm^{-1} (RA) / 1288 cm^{-1} (IR) im SbF_6^- -Salz zu detektieren. Die N=O-Schwingung läßt sich nur als schwache Bande bei 1831 cm^{-1} (IR) im AsF_6^- -Salz detektieren. Diese Blauverschiebung steht im Einklang mit dem bereits in Nitrobenzol und Nitromethan gemessenen Trend der Verschiebung.(Vgl. Kap. 2 und 2.2) Die gemessene Frequenz ist hierbei etwas höher als im Nitrobenzol.

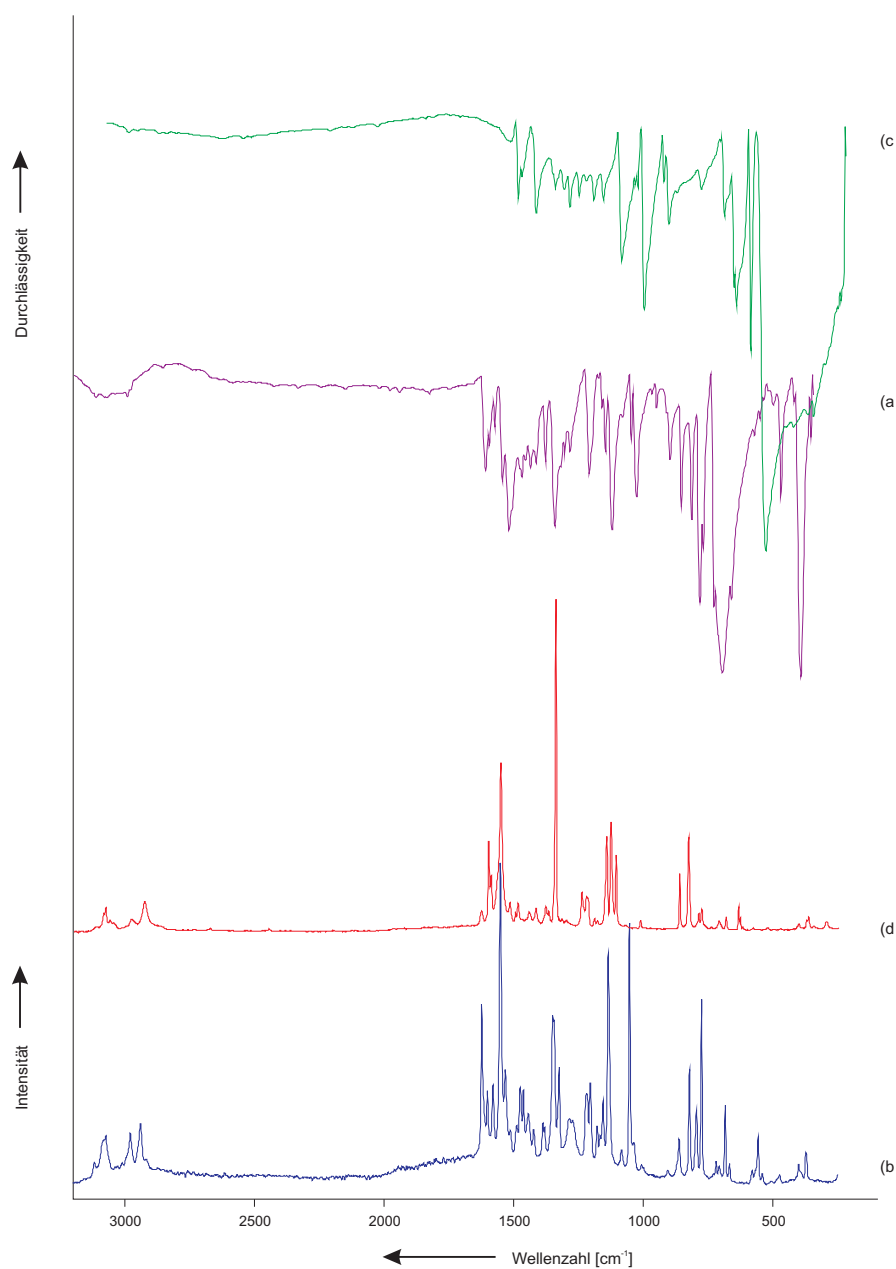


Abbildung 2.13: $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$: a) Tieftemperatur FT-IR-Spektrum b) Tieftemperatur FT-Raman-Spektrum; $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$: c) Tieftemperatur FT-IR-Spektrum d) Tieftemperatur FT-Raman-Spektrum

Die stärkere Blauverschiebung dieser Schwingung ist erklärbar durch die Methylgruppe in 2-Position des Aromaten. Durch den +I-Effekt

der Methylgruppe steht eine erhöhte Elektronendichte im aromatischen System zur Verfügung, die durch das konjugierte π -System über die Nitrogruppe, die Bindungsstärke der $\nu(\text{N}=\text{O})$ beeinflussen kann. In Abbildung 2.14 sind die mesomeren Grenzstrukturen der Verbindung dargestellt, welche die Einflüsse in der Verbindung verdeutlichen sollen.

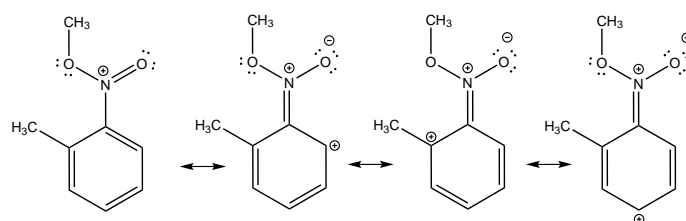


Abbildung 2.14: Mesomere Grenzformeln in [o-TolNO₂CH₃]⁺

Dieser Effekt der Blauverschiebung lässt sich auch in den quantenchemischen Rechnungen feststellen und steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die neu geknüpfte C–O-Bindung wird bei 970 cm⁻¹(RA) / 971 cm⁻¹ (IR) für die AsF₆⁻-Spezies und bei 1014 cm⁻¹ (RA) für die SbF₆⁻-Spezies registriert. Das liegt im üblichen Bereich für C–O-Einfachbindungen und wird auch durch die quantenchemische Rechnung wiedergegeben.^[58] Die $\nu(\text{CN})$ -Bindung erfährt durch Methylierung eine Blauverschiebung um ca. 50 cm⁻¹. Im AsF₆⁻ wird die Schwingung bei 1053 cm⁻¹(RA) / 1051 cm⁻¹(IR) und im SbF₆⁻ bei 1051 cm⁻¹(IR)(SbF₆⁻) detektiert. Diese Blauverschiebung, die einer stärkeren Bindung entspricht kann durch einen Vergleich mit den mesomeren Grenzstrukturen gestützt werden, da im überwiegenden Teil der Grenzstrukturen eine formale C=N-Bindung vorhanden ist, die eine stärkere Bindung darstellt (vgl. Abbildung 2.14).

Die übrigen Schwingungen, des Kations bleiben von der Methylierung unbeeinflusst und sind durch Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen des Eduktes o-Nitrotoluol zuordenbar.^[60] Insgesamt ist eine gute Übereinstimmung der experimentell gemessenen Frequenzen und den quantenchemisch berechneten Frequenzen in diesem Kation zu erkennen.

Für das AsF_6^- Anion erwartet man bei idealer Oktaedersymmetrie fünf Schwingungen, drei Raman- und zwei IR-aktive Schwingungen. Im Hexafluoridoarsenat sind Schwingungen bei 718 cm^{-1} , 684 cm^{-1} , 557 cm^{-1} , 400 cm^{-1} und 379 cm^{-1} im Raman-Spektrum sowie Banden bei 576 cm^{-1} und 555 cm^{-1} im IR detektierbar, was auf eine verzerrte Oktaeder-Symmetrie des Anions schließen läßt. Im Hexafluoridoantimonat sind Schwingungen bei 710 cm^{-1} , 683 cm^{-1} , 579 cm^{-1} und 294 cm^{-1} im Raman-Spektrum detektierbar sowie Banden bei 716 cm^{-1} und 658 cm^{-1} im IR-Spektrum detektierbar. Auch in diesem Falle liegt eine verzerrte Oktaedersymmetrie vor.^[80]

Tabelle 2.10: Gemessene und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$

[o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ (2HF)	[o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ AsF ₆ ⁻		[o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻	
calc (Raman/IR)	Raman	IR	Raman	IR
3239 (59/3)	3118 (2)	3116 (w)	3077 (6)	3116 (w)
3197 (171/5)	3073 (10)	3073 (w)	3060 (1)	
3189 (80/2)	2979 (9)	2995 (w)	2977 (2)	
3186 (50/0)	2940 (19)		2926 (10)	
3173 (31/1)	2919 (1)			
3172 (55/0)		2858 (w)		
3114 (39/11)		2155 (w)		
3085 (47/5)				
3071 (164/4)				
3029 (158/3)				
1835 (248/298)		1831 (w)		
1686 (53/39)	1623 (41)	1613 (m)	1627 (3)	1613 (w)
1634 (182/39)	1601 (12)	1599 (w)	1599 (21)	1598 (vw)
1547 (37/36)	1579 (16)	1577 (w)		
1539 (7/16)	1551 (99)	1549 (w)	1552 (48)	1544 (w)
1528 (5/10)	1532 (10)	1523 (m)	1517 (3)	
1526 (8/12)	1488 (3)		1496 (2)	
1525 (7/12)	1474 (20)	1474 (w)	1486 (5)	
1519 (15/27)	1462 (10)	1460 (vw)	1443 (3)	
1505 (14/4)	1443 (7)	1440 (w)		
1468 (6/6)	1422 (6)	1418 (w)	1417 (4)	
1366 (24/26)	1387 (9)	1383 (m)	1378 (5)	
1305 (149/548)	1349 (42)	1346 (m)	1341 (100)	
1276 (9/42)	1284 (9)	1288 (w)		

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

[o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ (2HF)	[o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ AsF ₆ ⁻		[o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻		Zuordnung
calc (Raman/IR)	Raman	IR	Raman	IR	
1253 (45/181)	1273 (2)		1239 (10)		δ(NO ₂ -CH ₃)
1230 (67/172)	1218 (12)	1213 (m)	1221 (5)	1213 (s)	δ(CCH)
1210 (1/1)					δ(NO ₂ -CH ₃)
1204 (36/12)	1204 (22)		1191 (2)		δ(CCH)
1169 (20/160)	1178 (7)	1178 (vw)	1180 (1)		δ(CCH)
1102 (0/4)	1135 (62)	1125 (m)	1127 (31)	1127 (s)	δ(Ph-CH ₃)
1102 (6/11)			1108 (18)		δ(CCH)
1083 (0/1)	1084 (5)	1085 (w)			δ(CCH) _{oop}
1070 (227/67)	1053 (73)	1052 (m)		1051 (w)	δ(CCH) + ν(CN)
1047 (1/1)		1031 (m)		1031 (m)	δ(CCH) _{oop}
1043 (3/5)					δ(Ph-CH ₃)
961 (29/39)	1006 (2)			1000 (vw)	ν(C-O)
927 (1/0)	905 (2)	971 (w)	1014 (2)		δ(CCH)
891 (19/16)	861 (11)	902 (m)			δ(NO ₂) + δ(CCC)
849 (1/4)	821 (31)	858 (m)	862 (16)	906 (w)	δ(CH)
799 (21/7)	821 (31)	819 (m)	828 (27)	818 (m)	δ(CCC)
787 (0/80)	795 (18)	787 (s)	788 (3)	781 (w)	δ(CCH)
697 (90/1)	775 (54)	774 (m)	778 (5)	771 (m)	δ(CCC) _{oop}
692 (6/7)	667 (4)	732 (w)	741 (1)		δ(CCC)
570 (10/0)		665 (w)	635 (7)		δ(CCC)
507 (1/15)	540 (2)	504 (w)	523 (1)	552 (vw)	δ(CCC)
500 (0/7)	473 (3)	474 (m)		473 (w)	δ(CCC) _{oop}
449 (0/1)					δ(CCC) _{oop}
419 (1/3)		423 (w)	402 (1)		δ(CCH ₃)
378 (1/23)		359 (m)	371 (0)	368 (w)	δ(NOCH ₃)
329 (1/9)			344 (1)		δ(CCH ₃)
280 (0/0)					τ(Ph-CH ₃)
242 (1/0)	237 (2)				δ(CCNO)

[o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ (2HF)	[o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ AsF ₆ ⁻		[o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻		Zuordnung
calc (Raman/IR)	Raman	IR	Raman	IR	
198 (0/27)	172 (3)				δ (CCNO)
74 (1/2)					δ (CONC)
72 (0/0)	91 (74)				δ (CONC)
	718 (5)		710 (2)	716 (m)	AsF ₆ ⁻ bzw. SbF ₆ ⁻
	684 (22)		683 (4)		
		576 (s)	628 (2)	658 (s, br)	
	557 (14)	555 (w)			
	400 (4)		579 (1)		
	372 (9)		294 (2)		

Berechnet mit B3LYP/6-311g++(3df,3pd), Skalierungsfaktor 0.95 für die berechneten Frequenzen,

IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in Å⁴μ⁻¹ bzw. relativ in % bei gemessenen Frequenzen.

NMR-Spektroskopie

Die gemessenen Tieftemperatur NMR-Spektren von $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+ \text{AsF}_6^-$ werden im folgenden beschrieben und diskutiert. Alle NMR Proben wurden bei -45°C in $\text{SO}_2(\text{l})$ gemessen. Nähere Informationen zur Messmethode finden sich im Abschnitt 5.4 (Messmethoden).

Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Protonen-Signale der aromatischen Wasserstoffkerne zwischen 10 ppm und 8.8 ppm mit einem Integral von insgesamt 4 Protonen detektiert. Bei 5.9 ppm tritt ein Singulett mit einem Integral von 3 für die *O*-Methylgruppe auf. Die Methylgruppe am Aromaten wird als Singulett mit einem Integral von 3 bei 3.9 ppm registriert. Diese Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum sind denen im methylierten Nitrobenzol (vgl. Abschnitt 2.2.3) relativ ähnlich. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden zwischen 146 ppm und 131 ppm die aromatischen Kohlenstoffatome registriert und bei 66.8 ppm wird die *o*-Methylgruppe detektiert. Diese gemessenen Signale entsprechen den Literatur bekannten werten für *o*-Nitrotoluol.^[34] Zusätzlich wird bei 66.8 ppm ein Signal für das *O*-Methyl-Kohlenstoffatom detektiert.^[34] Gegenüber dem *o*-Nitrotoluol erfährt der Stickstoff eine Hochfeldverschiebung um etwa 8 ppm auf 15.5 ppm in der *O*-methylierten Nitrogruppe, da die Methylierung eine Entschirmung der Umgebung zur Folge hat.^[66] Das ^{19}F -NMR zeigt bei -53.1 ppm ein breites Singulett für die Fluoratome des AsF_6^- . Man erwartet theoretisch an dieser Stelle vier Signale für die Fluoratome, jedoch wird dieses Signal durch die Kopplung zum Arsen (Spin 3/2) stark verbreitert und kann nicht

aufgelöst detektiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, SO_2 , -45°C): δ/ppm =3.88 (s, 3H;Ar-CH₃), 5.90 (s, 3H; O-CH₃) 8.86 (m, 2H, Ar-H), 9.24 (m, 1H, Ar-H), 9.97 (m, 1H, Ar-H);

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, SO_2 , -45°C): δ/ppm =24.0 (C-CH₃), 66.8 (O-CH₃), 131.1 (s, Ar-C), 131.3 (s, Ar-C), 136.8 (s, Ar-C), 142.6 (s, Ar-C), 146.0 (s, Ar-C), 146.4 (s, Ar-C);

$^{14}\text{N NMR}$ (29 MHz, SO_2 , -45°C): δ/ppm =15.5 (s, -NO(OMe));

$^{19}\text{F NMR}$ (37 MHz, SO_2 , -45°C): δ/ppm =53.1 (bs, AsF_6^-).

Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen des Kations erfolgten auf B3LYP/6-311g++(3df,3pd) Niveau.^[47–49,81] Diese Methode und dieser Basis-Satz liefern sehr gute geometrische Optimierungen und Frequenzanalysen in akzeptabler Rechenzeit.

Die Struktur bzw. Geometrieoptimierung, sowie die darauf basierende Frequenzanalyse des Kations wurde mit einem Addukt [o-TolNO₂CH₃]⁺(2HF) durchgeführt, wie unten in Abbildung 2.15 dargestellt. Die Bindungswinkel und -längen stimmen mit den Werten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse gut überein (Vgl. Abschnitt 2.3.3). Die berechneten Schwingungsmoden lassen sich gut den experimentell erhaltenen Schwingungsspektren zuordnen.

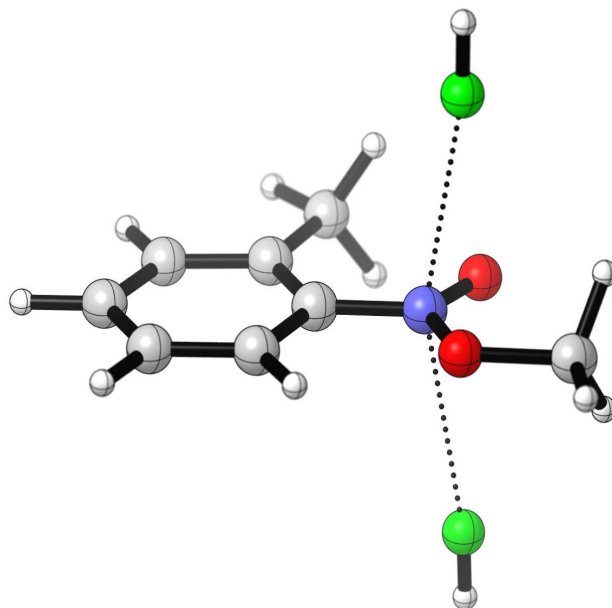


Abbildung 2.15: $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+((2)\text{HF})$: *Ab initio* berechnete Struktur des Kations mit 2 HF-Molekülen (B3LYP/6-311g++(3df,3pd)-Niveau).

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle von methyliertem *o*-Nitrotoluol wurden als $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ aus wasserfreiem SO_2 erhalten. Das Salz kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das SbF_6^- -Anion mit dem Zentralatom Sb liegt in dieser Struktur fehlgeordnet in zwei Orientierungen vor. Abbildung 2.16 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 2.11 zusammengefasst und quantenchemisch berechneten Werten gegenüber gestellt.

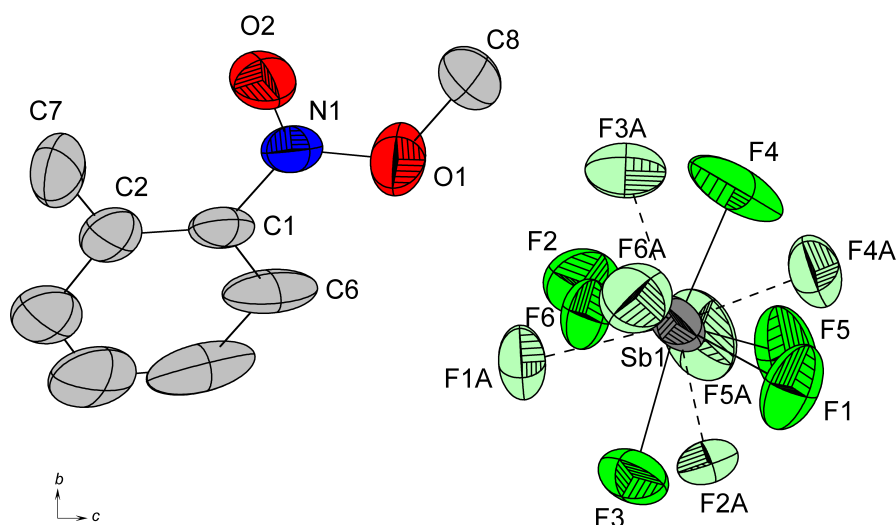


Abbildung 2.16: Verbindung $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$, die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Hauptorientierung des Anions liegt zu 60% vor und die Nebenorientierung mit gestrichelten Linien liegt zu 40% vor. Symmetrieeoperationen: $i = -1x, 0.5 + y, 0.5 - z$; $ii = -0.5 + x, y, 0.5 - z$

Das Kation weist reguläre Phenylringe auf, die von der Methylierung unbeeinflusst bleiben. Die Bindungslängen entsprechen den literaturbekannten Werten, für *o*-Nitrotoluol.^[82] Im folgenden werden nur charakteristische Bindungsparameter für diese Verbindung näher diskutiert.

Im Vergleich zum *o*-Nitrotoluol, in dem beide NO-Bindungen mit ca. 1.227 Å gleich lang sind, ergeben sich deutliche Unterschiede zum *O*-methylierten *o*-Nitrotoluol.^[79] Die entstandene N–O-Bindung ist im $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ mit 1.319(8) Å deutlich länger als im Edukt, was sich durch die neu geknüpfte Bindung zur Methylgruppe ergibt. Die N=O-Bindung wird um 0.048 Å auf 1.179(7) Å verkürzt beobachtet. Diese Beobachtung lässt sich mit Hilfe der mesomeren Grenzstruk-

turen erklären. Betrachtet man die mesomeren Grenzstrukturen aus Abbildung 2.14, lassen sich drei Grenzstrukturen mit negativer Ladung am Sauerstoff O2 formulieren und eine Grenzstruktur mit einer N=O-Bindung beschreiben und drei Grenzstrukturen mit einer negativen Ladung am Sauerstoffatom. Die C–N-Bindung, ist mit 1.428(9) Å um 0.044 Å kürzer als im o-Nitrotoluol und entspricht formal einer C=N-Bindung. Diese Bindungsverhältnisse lassen sich ebenfalls in den mesomeren Grenzstrukturen erkennen, denn es lassen sich drei Grenzstrukturen mit einer formalen C=N-Bindung beschreiben. Die o-Methylgruppe ist von der Methylierung am Sauerstoff ebenfalls beeinflusst. Die Bindungslänge C2-C7 beträgt 1.445(5) Å und ist um 0.068 Å kürzer als im Edukt.^[79] Diese Verkürzung der Bindungslänge läßt sich mit dem +I-Effekt der Methylgruppe erklären, die Elektronendichte in das aromatische System schieben kann und sich dadurch die Bindungslänge verkürzt. Wie Eingangs kurz erwähnt, ist in dieser Verbindung der Dieder-Winkel im Edukt charakteristisch und wird durch die Methylierung direkt beeinflusst. Der Diederwinkel O1-N1-C1-C2 ist mit 9.1° um 22.7°, deutlich kleiner als im Edukt o-Nitrotoluol. Dieser wesentlich kleinere Diederwinkel im [o-TolNO₂CH₃]⁺SbF₆[–] läßt sich durch intermolekulare Wechselwirkung, bzw. Packungseffekte begründen, auf die im Folgenden eingegangen werden soll (vgl. Abb. 2.17).

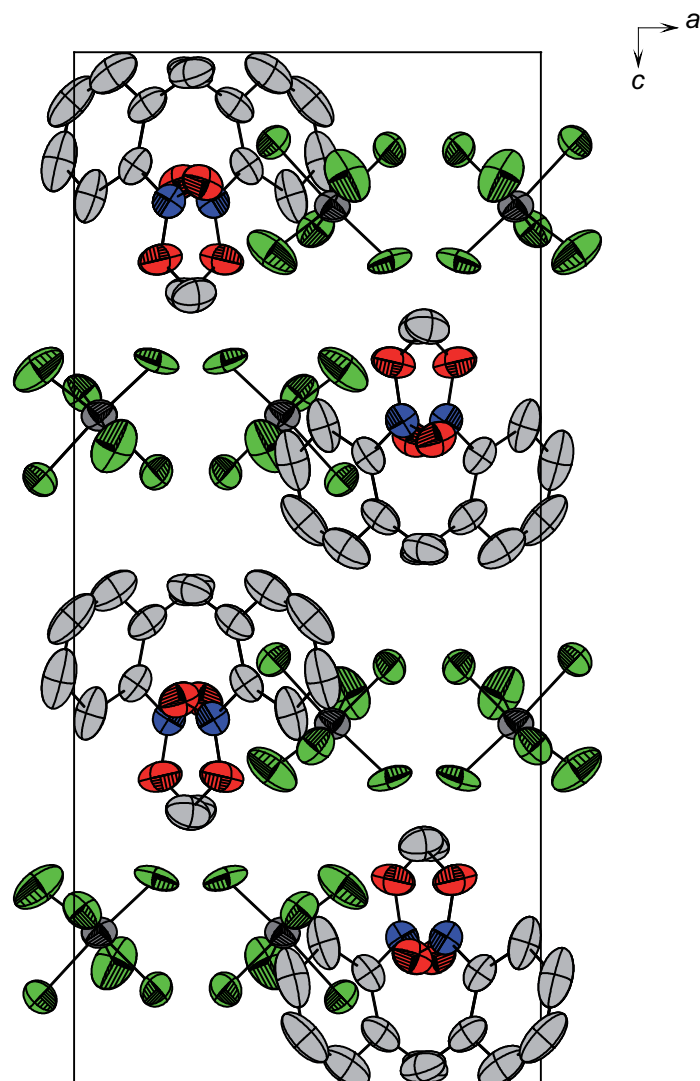


Abbildung 2.17: Ausschnitt aus der Verbindung $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$, dargestellt entlang der b-Achse.

Anders als im O-methylierten Nitrobenzol, ist hier die stärkste Wechselwirkung zwischen Kation und Anion nicht eine $\text{N}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkung sondern eine $\text{O}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkung. Der Abstand von $\text{O2}\cdots\text{F5A}$ liegt bei 2.763 \AA und ist damit 0.427 \AA unter dem, der van-der-Waalsradien.^[54,55] Der Diederwinkel O1-N1-C1-C2 wird von einer weiteren starken Kation-

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

Anion-Wechselwirkung beeinflusst. Der Abstand C8...F6 beträgt 2.890 Å und ist 0.28 Å kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien. Die Wasserstoffbrücke

F4A...H20B besitzt eine Länge von 2.890 Å und ist 0.230 Å kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien, was eine mittelstarke Wasserstoffbrückenbindung darstellt.^[77] Diese Anion-Kation-Wechselwirkungen lassen zusammen mit der Wasserstoff Brücke F4A...H20B eine zickzack Struktur entlang der b-Achse entstehen, wie in Abbildung 2.17 (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffbrücken in der Abbildung nicht abgebildet).

Tabelle 2.11: Experimentell erhaltene Werte für [o-TolNO₂CH₃]⁺SbF₆⁻ und quantenchemisch errechnete Werte für [o-TolNO₂CH₃]⁺(2HF)

	[o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻ exp.	[o-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ (2HF) B3LYP/6-311g++(3df,3pd)
d(C1-N1)	1.428(9)	1.425
d(N1-O1)	1.319(8)	1.280
d(N1-O2)	1.179(7)	1.149
d(O1-C8)	1.462(9)	1.449
d(C2-C7)	1.428(9)	1.506
∠(O1-N1-C1)	113.4(3)	115.1
∠(O1-N1-O2)	120.4(6)	120.3
∠(O2-N1-C1)	126.2(7)	124.5
∠(N1-O1-C8)	120.4(6)	116.3
∠(N1-C1-C6)	117.3(6)	119.5
∠(N1-C1-C2)	118.2(6)	117.1
∠(C2-C1-C6)	124.4(7)	123.3
∠(C8-O1-N1-O2)	-1.4(8)	-0.1
∠(O1-N1-C1-C2)	9.1(6)	140.5
∠(O1-N1-C1-C6)	-10.2(8)	-39.4

Abstände in Å und Winkel ∠ in °.

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

Tabelle 2.12: Kristalldaten von $[\text{o-CH}_3\text{-PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$

Formeleinheit	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_6\text{NO}_2\text{Sb}$
M_r	387.92
Kristallgröße, cm^3	$0.23 \times 0.15 \times 0.1$
Kristallsystem	<i>Pbca</i>
Raumgruppe	orthorhombisch
a , Å	10.4206(7)
b , Å	10.4238(9)
c , Å	23.0585(17)
α , °	90.0
β , °	90.0
γ , °	90.0
V , Å ³	2504.7(3)
Z	8
D_{calcd} , cm^3	2.057
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, cm^{-1}	2.272
$F(000)$, e	1488
$T[\text{K}]$	100
hkl Bereich	$-12 \leq h \leq +9; -12 \leq k \leq +12; -28 \leq l \leq +28$
Refl. gemessen	11971
Refl. eindeutig	2449
R_{int}	0.0370
Param. verfeinert	220
$R(F)/wR(F^2)^a$ (alle Reflexe)	0.0768/ 0.0873
Gewichtungsschema ^b	0.000/15.7017
GoF (F^2) ^c	1.069
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), e Å ³	1.111/ -1.140
Gerätetyp	Oxford XCalibur
Lösung, Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97 ^[83,84]

^a) $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$; ^b) $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)]]^{\frac{1}{2}}$; $w = [o_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$;

^c) $\text{GoF} = \Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p)^{\frac{1}{2}}$

2.3.4 Fazit

Die Methylierung von *o*-Nitrotoluol gelingt sowohl als $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ als auch als $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ -Salz. Die erhaltenen Salze wurden schwingungsspektroskopisch, im Falle des $[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ röntgenographisch und im Fall von

$[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die quantenchemisch berechneten Frequenzen sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten. Die quantenchemisch berechnete Struktur spiegelt gut die experimentell gefundenen Bindungsverhältnisse und Abstände im Kation wieder. Die Methylierbarkeit von *o*-Nitrotoluol ist analog der des Nitrobenzols. Die *o*-Methylgruppe hat keinen Einfluss auf die Methylierbarkeit der Verbindung, auch die Stabilität der erhaltenen Salze ist analog der, des *O*-methylierten *o*-Nitrobenzols. Der stark veränderte Dieeder-Winkel O1-N1-C1-C2 $9.1(6)^\circ$ ist hierbei als Besonderheit zu erwähnen, da dieser Winkel sich durch die Kation-Anion-Wechselwirkungen in dieser Verbindung ergibt.

2.3.5 Darstellung

$[\text{o-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei -196°C AsF_5 (1.50 mmol, 255 mg) kondensiert. Zu der Lewissäure wird unter gleichen Bedingungen SO_2 kondensiert (2.5 g) und für 3 min auf -45°C erwärmt. Nach erneutem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -196°C wird CH_3F (1.50 mmol, 92 mg) kondensiert und die Lösung erneut für 3 min auf -45°C erwärmt. Hierbei entsteht eine schwach gelbe Lösung, die auf -196°C abgekühlt wird. Im Stickstoffgegenstrom wird mittels einer Spritze 2-Nitrotoluol (1.50 mmol, 205.7 mg, 0.18 mL) zu dem Methylierungsreagenz gegeben und anschließend für 15 min auf -45°C erwärmt und

zur Reaktion gebracht, wodurch eine hellgelbe Suspension entsteht. Die Suspension wird in einem Kältebad für 2 d bei -45°C langsam im dynamischen Vakuum von überschüssigem SO_2 befreit. Man erhält quantitativ gelbe, feine, hydrolyse und luftempfindliche Kristalle, die unterhalb -25°C stabil sind.

[o-TolNO₂CH₃]⁺SbF₆⁻

In einen FEP-Reaktor wird bei -196°C SbF_5 (1.50 mmol, 330 mg) vorgelegt. Zu dieser Lewissäure wird unter gleichen Bedingungen SO_2 kondensiert (4.5 g) und für 7 min auf -15°C erwärmt. Nach erneutem Abkühlen des Gemisches auf -196°C wird CH_3F (1.50 mmol, 92 mg) kondensiert und die Lösung für 10 min auf -25°C erwärmt. Es entsteht eine klare Lösung, die auf -196°C abgekühlt wird. Im Stickstoffgegenstrom wird mittels Spritze 2-Nitrotoluol (1.50 mmol, 205.7 mg, 0.18 mL) zu dem Methylierungsreagenz gegeben und anschließend für 35 min auf -30°C erwärmt, wodurch eine gelbe Suspension entsteht. Die Suspension wird in einem Kältebad für 2.5 d bei -35°C langsam im dynamischen Vakuum von überschüssigem SO_2 befreit. Das entstehende, feine Pulver wird in SO_2 gelöst und anschließend bei -30°C innerhalb von 6 d vom überschüssigen SO_2 befreit. Nach Umkristallisation erhält man unterhalb von -19°C stabiles, feinkristallines, gelbes Pulver.

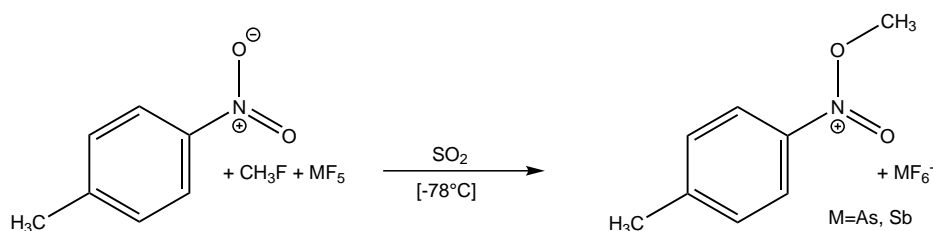
2.4 O-methyliertes *p*-Nitrotoluol

2.4.1 Einleitung

Im Folgenden wird die Darstellung und Charakterisierung von O-methyliertem *p*-Nitrotoluol beschreiben und diskutiert. Die Darstellung erfolgte mit Hilfe der Methylierungsreagenzien $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ bzw. $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{SbF}_6^-$.^[27,56] Die Methylierung von *p*-Nitrotoluol wurde bisher lediglich NMR-spektroskopisch durch *Olah et.al.* untersucht, weitere Charakterisierungen oder eine Isolierung der Verbindung erfolgte bislang nicht.^[57]

2.4.2 Synthese

Die Salze $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ lassen sich quantitativ aus *p*-TolNO₂, CH₃F und AsF₅ bzw. SbF₅ in SO₂, entsprechend nachstehender Gleichung darstellen.



Die Darstellung der Salze erfolgt durch Zugabe von *p*-Nitrotoluol zum zuvor aus AsF₅ bzw. SbF₅ und CH₃F in SO₂ gebildeten Methylierungsreagenz $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ bzw. $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{SbF}_6^-$. Man erhält in beiden Fällen einen hellgelben feinkristallinen Feststoff, der im Falle des Hexafluoridoarsenats bis -25°C und im Falle des Hexafluoridoantimo-

nats bis -19°C beständig ist. Beide Substanzen sind hydrolyse- und luftempfindlich.

2.4.3 Charakterisierung

Schwingungsspektroskopie

Die Abbildung 2.18 zeigt die gemessenen IR- und Raman-Spektren von $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$. Die gemessenen Schwingungsfrequenzen der beiden Verbindungen sind in Tabelle 2.13 zusammengefasst und um quantenchemisch berechnete Werte erweitert. Die Zuordnung der gemessenen Frequenzen erfolgt durch den Vergleich der experimentell erhaltenen Werte mit den quantenchemisch berechneten Werten und durch Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen des Eduktes *p*-Nitrotoluol. Die Schwingungen der *p*-Toluol-Methylgruppe von $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ wird bei $3084\text{ cm}^{-1} / 2974\text{ cm}^{-1}$ (RA) und 3090 cm^{-1} (IR) detektiert. Im $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ wird die *p*-Toluol CH_3 -Gruppe bei $3078\text{ cm}^{-1} / 2967\text{ cm}^{-1}$ (RA) und 3090 cm^{-1} (IR) beobachtet. Durch die relativ geringe Intensität der Methylgruppen-Valenzschwingungen im gemessenen Spektrum ist es nicht möglich alle Schwingungen dieser Gruppe zu detektieren. Die antisymmetrischen Valenzschwingungen von Methylgruppen sind im Verhältnis zur symmetrischen Valenzschwingung immer von geringerer Intensität im Raman-Spektrum und deswegen sind sie in den vorliegenden Spektren dieser Verbindung nicht zu detektieren.^[85]

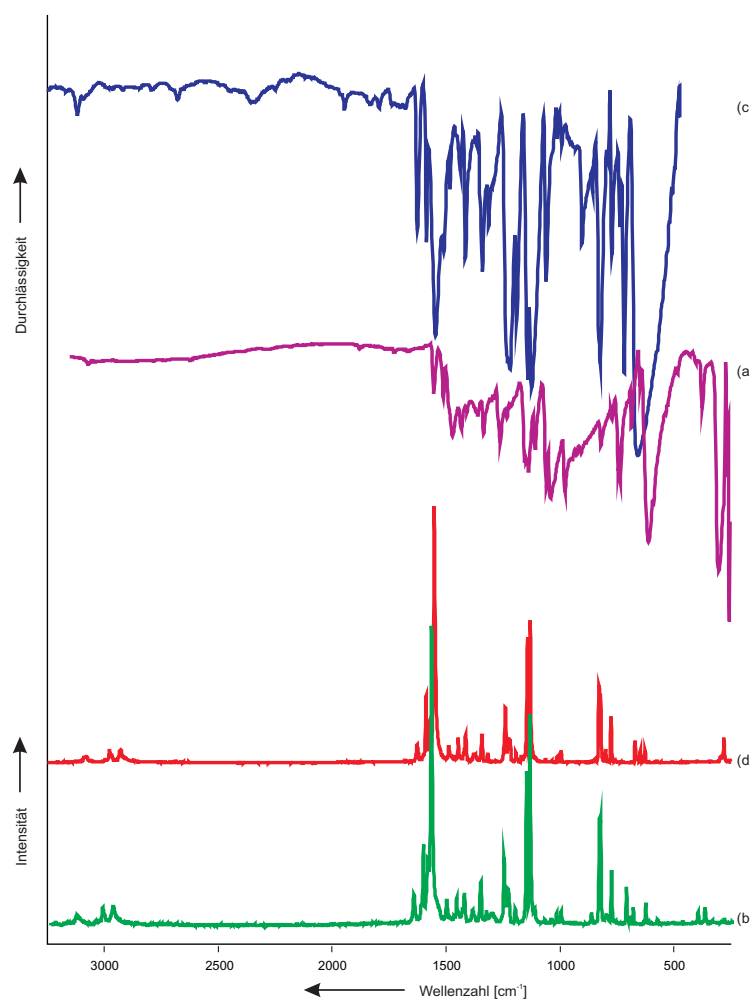


Abbildung 2.18: Tieftemperatur-Schwingungsspektren von $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$: a) FT-IR-Spektrum, b) FT-Raman-Spektrum; $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$: c) FT-IR-Spektrum, d) FT-Raman-Spektrum

Die Valenzschwingungsfrequenzen der neu eingeführten CH_3 -Gruppe sind im Raman-Spektrum von $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ bei 3169 cm^{-1} / 2996 cm^{-1} und bei 3117 cm^{-1} / 2982 cm^{-1} im IR-Spektrum zu beobachten. Im $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ sind bei 3123 cm^{-1} / 2996 cm^{-1} im Raman-Spektrum und bei 3117 cm^{-1} / 2982 cm^{-1} im IR-Spektrum die entsprechenden Frequenzen zu beobachten. Die Methylierung der Ni-

trogruppe führt zu einer neuen C–O-Bindung. Die $\nu\text{C–O}$ -Schwingung lässt sich im Hexafluorido-Arsenat bei 905 cm^{-1} (IR) und im Hexafluorido-Antmonat bei 904 cm^{-1} (IR) detektieren. Die komplementäre Raman-Linie ist in beiden Schwingungsspektren nicht detektierbar. Die theoretisch berechneten Frequenzen weisen ebenfalls eine sehr geringe Intensität auf, was den beobachteten Schwingungsfrequenzen entspricht. Im *p*-Nitrotoluol werden für die Nitrogruppe im Raman-Spektrum eine antisymmetrische und eine symmetrische Valenzschwingung beobachtet (1516 cm^{-1} , 1343 cm^{-1}).^[60,86] Im *O*-methylierten *p*-Nitrotoluol werden durch die Methylierung zwei unterschiedliche NO-Bindungen beobachtet. Die N=O-Bindung wird in den Schwingungsspektren von $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ bei 1630 cm^{-1} (RA) / 1622 cm^{-1} (IR) detektiert und in den Schwingungsspektren von $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ beobachtet man bei 1626 cm^{-1} (RA) / 1622 cm^{-1} (IR) die entsprechenden Schwingungen. Die Schwingungsfrequenzen der $\nu(\text{N–O})$ -Bindung werden bei 1064 cm^{-1} (RA) / 1061 cm^{-1} (IR) im AsF_6^- -Salz und bei 1065 cm^{-1} (RA) / 1061 cm^{-1} (IR) im SbF_6^- -Salz detektiert.

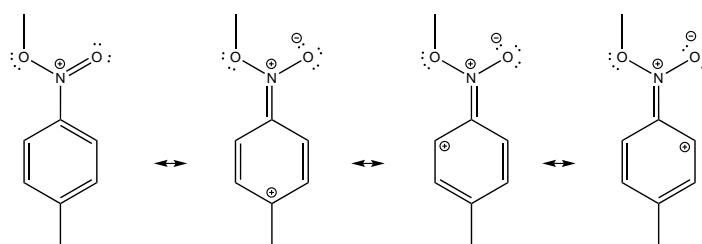


Abbildung 2.19: Mesomere Grenzformeln in $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+$

Diese Bindungsverhältnisse lassen sich an den mesomeren Grenzstrukturen des Kations nachvollziehen (vgl. Abb. 2.19) und die gemessenen Schwingungsfrequenzen liegen in den literaturbekannten Frequenz-

bereichen für N–O- bzw. N=O-Valenzschwingungen.^[60] Die $\nu(\text{C–N})$ -Schwingung wird bei $1240\text{ cm}^{-1}(\text{RA}) / 1229\text{ cm}^{-1}(\text{IR})$ sowohl für das $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ als auch das $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ detektiert. Im *p*-Nitrotoluol beobachtet man die C–N-Schwingung hingegen bei 1055 cm^{-1} . Diese Blauverschiebung der Schwingungsfrequenz um ca. 205 cm^{-1} lässt sich durch die mesomeren Grenzstrukturen des Kations erklären. In Abbildung 2.19 ist zu erkennen, dass in drei Grenzstrukturen eine C=N-Bindung vorhanden ist, was eine starke Bindung widerspiegelt die mit höheren Wellenzahlen der entsprechenden Valenzschwingungsfrequenz einhergeht.^[58]

Die übrigen Schwingungen des Kations bleiben von der Methylierung unbeeinflusst und sind durch Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen des Eduktes zuzuordnen.^[58,60] Insgesamt sind die beobachteten Frequenzen in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten der quantenchemischen Berechnungen. Für das Anion AsF_6^- bzw. SbF_6^- erwartet man bei idealer Oktaeder Symmetrie drei Raman-aktive und zwei IR-aktive Schwingungen. In den Schwingungsspektren von $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ beobachtet man bei $682\text{ cm}^{-1}, 577\text{ cm}^{-1}$ und 341 cm^{-1} Linien im Raman-Spektrum und bei $682\text{ cm}^{-1}, 575\text{ cm}^{-1}$ Banden im IR-Spektrum, was auf ideale Oktaedersymmetrie des Hexafluoridoarse-nats schließen lässt. Im Schwingungsspektrum von $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ beobachtet man bei $648\text{ cm}^{-1}, 565\text{ cm}^{-1}$ und 296 cm^{-1} Linien im Raman-Spektrum und bei $718\text{ cm}^{-1}, 649\text{ cm}^{-1}$ Banden im IR-Spektrum, was auch im Falle des Hexafluorido-Antimonat auf eine ideale Oktaeder-geometrie des Anions schließen lässt.^[37]

Tabelle 2.13: Gemessene und berechnete Schwingungsfrequenzen cm^{-1} und Intensitäten für $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$

$[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$		$[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$		$[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$		Zuordnung
calc (Raman/IR)		Raman	IR	Raman	IR	
3233 (79/29)						$\nu(\text{CH})$
3226 (65/6)						$\nu(\text{CH})$
3200 (58/1)						$\nu(\text{CH}_{3\text{as}})$
3198 (85/1)						$\nu(\text{CH})$
3196 (86/0)						$\nu(\text{CH})$
3168 (59/0)			3117 (vw)	3123 (1)	3117 (w)	$\nu(\text{CH}_3)$
3133 (70/5)		3084 (3)	3090 (vw)	3078 (2)	3090 (w)	$\nu(\text{CH}_3)$
3089 (114/5)		2996 (1)	2982 (w)			$\nu(\text{CH}_{3\text{as}})$
3073 (331/0)		2974 (5)		2976 (5)		$\nu(\text{CH}_{3\text{s}})$
3025 (704/8)			2678 (Oberton)	2967 (1)	2982 (vw)	$\nu(\text{CH}_{3\text{s}})$
1664 (21/45)		1630 (8)	1626 (w)	1626 (6)	1626 (m)	$\nu(\text{N=O})$
1605 (273/416)		1589 (21)	1586 (w)	1588 (22)	1586 (m)	$\nu(\text{C=C})$
1575 (151/233)		1570 (8)		1573 (10)	1547 (s)	$\nu(\text{C=C})$
1517 (3/10)		1554 (100)	1547 (w)	1552 (100)	1510 (w)	$\delta(\text{CCH})$
1489 (42/33)		1488 (6)	1484 (w)	1488 (5)	1484 (w)	$\delta(\text{Ph-CH}_3)$
1484 (4/22)						$\delta(\text{Ph-CH}_3)$
1481 (38/18)						$\delta(\text{O-CH})$
1476 (15/13)						$\delta(\text{O-CH})$
1460 (13/50)		1456 (1)		1458 (1)		$\delta(\text{O-CH})$
1456 (5/5)		1445 (7)	1438 (w)	1447 (8)	1438 (m)	$\delta(\text{CCH})$
1411 (120/18)		1412 (10)	1415 (m)	1414 (10)	1415 (s)	$\delta(\text{CCH})$
1373 (5/16)		1377 (4)		1378 (3)		$\delta(\text{CCH})$
1348 (9/8)		1341 (14)	1341 (m)	1343 (10)	1341 (s)	$\delta(\text{CCH})$

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

[p-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ (2HF)	[p-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ AsF ₆ ⁻		[p-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻		Zuordnung
calc (Raman/IR)	Raman	IR	Raman	IR	
1271 (30/298)	1240 (22)	1229 (w)	1240 (21)	1229 (w)	ν (CCN)
1244 (37/1)	1224 (8)	1220 (m)	1224 (7)	1220 (s)	ν (CCH)
1217 (28/64)	1192 (5)	1190 (s)	1193 (4)	1190 (m)	δ (CCH)
1173 (34/177)					δ (CCH)
1163 (1/0)			1169 (2)		δ (O-CH ₃)
1155 (40/280)	1143 (47)	1142 (m)	1143 (41)	1142 (m)	δ (CCH)
1085 (123/169)	1064 (1)	1061 (s)	1065 (1)	1061 (m)	ν (N-O)
1054 (11/46)					δ (CCH)
1029 (7/3)	1014 (4)	1012 (m)	1014 (2)	1012 (w)	δ (CCC)
1019 (1/1)	994 (4)	993 (w)	996 (5)	993 (w)	δ (CCH)
1014 (3/1)					δ (CCH)
1008 (2/3)					δ (CCH)
935 (1/20)		905 (w)		904 (m)	ν (OCH)
855 (2/27)	863 (4)	859 (m)	847 (1)	859 (w)	δ (CCH)
844 (0/0)	829 (36)	823 (s)	829 (30)	823 (s)	δ (CCH)
833 (108/59)	797 (2)	791 (w)	822 (13)		δ (CCC)
			800 (5)	791 (w)	?
786 (18/24)	777 (17)	773 (m)	776 (18)	773 (s)	δ (CCC)
739 (0/25)		738 (m)	722 (1)	738 (m)	δ (CCC)
687 (0/2)	702 (1)		670 (9)		δ (CCC)
638 (9/3)			659 (1)		δ (CCC)
628 (0/0)	628 (7)		627 (5)		δ (CCC)
506 (2/2)					δ (CNOC)
482 (1/10)		472 (m)			δ (CCC)
403 (0/0)	403 (4)	396 (s)	401 (1)		δ (CCC)
386 (1/11)					δ (CCC)
344 (11/16)		353 (s, sh)	342 (1)		δ (CCCH ₃)
321 (2/4)					δ (NOC)
					δ (CCC)

[p-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ (2HF)	[p-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ AsF ₆ ⁻		[p-TolNO ₂ CH ₃] ⁺ SbF ₆ ⁻		Zuordnung
calc (Raman/IR)	Raman	IR	Raman	IR	
283 (1/4)			296 (1)		δ (CCC)
168 (0/10)					δ (NOC)
92 (0/1)					δ (CNOC)
	682 (5)	676 (m, sh)	648 (5)	718 (0,78)	} AsF ₆ ⁻ bzw. SbF ₆ ⁻
	577 (2)	575 (w)	565 (1)	649 (vs, sh)	
	341 (1)		296 (1)		

Berechnet mit B3LYP/6-311g++(3df,3pd), unskaliert, IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in Å⁴μ⁻¹ bzw. relativ in % bei gemessenen Frequenzen.

NMR-Spektroskopie

Die gemessenen Tieftemperatur NMR-Spektren von $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ werden im folgenden diskutiert. Alle NMR Proben wurden bei -45°C in $\text{SO}_2(\text{l})$ gemessen. Nähere Informationen zur Messmethode finden sich im Abschnitt 5.4.

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ wird für die aromatischen Protonen ein Multiplett im Bereich von 9.2 ppm bis 8.5 ppm beobachtet. Dieses Multiplett mit einem Gesamtintegral von vier entspricht den Literatur bekannten Werten von Protonen im aromatischen System für diese Verbindung.^[63] Die *p*-Methylgruppe wird bei 3.7 ppm als Singulett detektiert und ist ebenfalls im zu erwartenden Messbereich messbar. Die *O*-Methylgruppe wird im Hochfeld bei 5.85 ppm detektiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden zwischen 164 ppm und 129 ppm die Kohlenstoffatome des Aromaten detektiert. Das Signal für die *p*-Methylgruppe registriert man bei 24.2 ppm. Diese Beobachtungen stimmen mit den Werten für das Edukt überein.^[34] Das Kohlenstoffatom der *O*-Methylgruppe beobachtet man bei 66.8 ppm. Dieser Signalbereich ist üblich für Methoxy-Kohlenstoffatome, die eine ähnliche chemische Umgebung haben, wie die vorliegende Verbindung.^[87] Im ^{14}N -NMR-Spektrum wird ein Signal bei -11.0 ppm für den Stickstoff der Nitrogruppe detektiert. Im Vergleich zum Edukt erfährt das Stickstoffatom eine Hochfeldverschiebung um 20 ppm.^[66] Im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet man vier Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:1:1, was durch die Kopplung mit den ^{75}As -Kern herrührt. Im ^{75}As -NMR-Spektrum wird ein Septett bei 2.6 ppm be-

obachtet. Diese Werte stimmen gut mit den Beobachtungen aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum überein. Nur bei hoher Symmetrie um den $3/2$ Spin Kern ^{75}As lassen sich die Multiplizitäten in den beiden Spektren auflösen.^[88,89]

^1H -NMR (400 MHz, SO_2 , -45°C): $\delta/\text{ppm}=3.69$ (s, 3H; Ar- CH_3), 5.85 (s, 3H; O- CH_3) 8.51 (bs, 1H, Ar-H), 8.74 (m, 2H, Ar-H), 9.20 (bs, 1H, Ar-H).

^{13}C NMR (100 MHz, SO_2 , -45°C): $\delta/\text{ppm}=24.2$ (C- CH_3), 66.8 (O- CH_3), 129.9 (s, Ar-C), 134.2 (s, Ar-C), 140.8 (s, Ar-C), 163.2 (s, Ar-C).

^{14}N NMR (29 MHz, SO_2 , -45°C): $\delta/\text{ppm}=-11.0$ (bs, -NO(OMe)).

^{19}F NMR (37 MHz, SO_2 , -45°C): $\delta/\text{ppm}=-57.1$ (q, $1J(\text{As},\text{F}) = 935$ Hz, AsF_6^-).

^{75}As NMR (69 MHz, SO_2 , -45°C): $\delta/\text{ppm}=2.6$ (sept., $1J(\text{As},\text{F}) = 935$ Hz, AsF_6^-).

Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen von $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+$ erfolgten auf B3LYP/6-311g++(3df,3pd)-Niveau.^[47-49] Wie in den vorangehenden Kapitel bereits dargestellt, fiel die Wahl auf diese Kombination von Methode und Basis-Satz wegen der guten Ergebnisse bzgl. der Geometrieoptimierung des Kations. Abbildung 2.20 zeigt das berechnete Kation mit zwei HF Molekülen. Die theoretisch berechneten Frequenzen des Kations lassen sich gut den experimentell gemessenen Werten zuordnen. Die Geometrieparameter sind ebenfalls

in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten (vgl. Abschnitt 2.4.3).

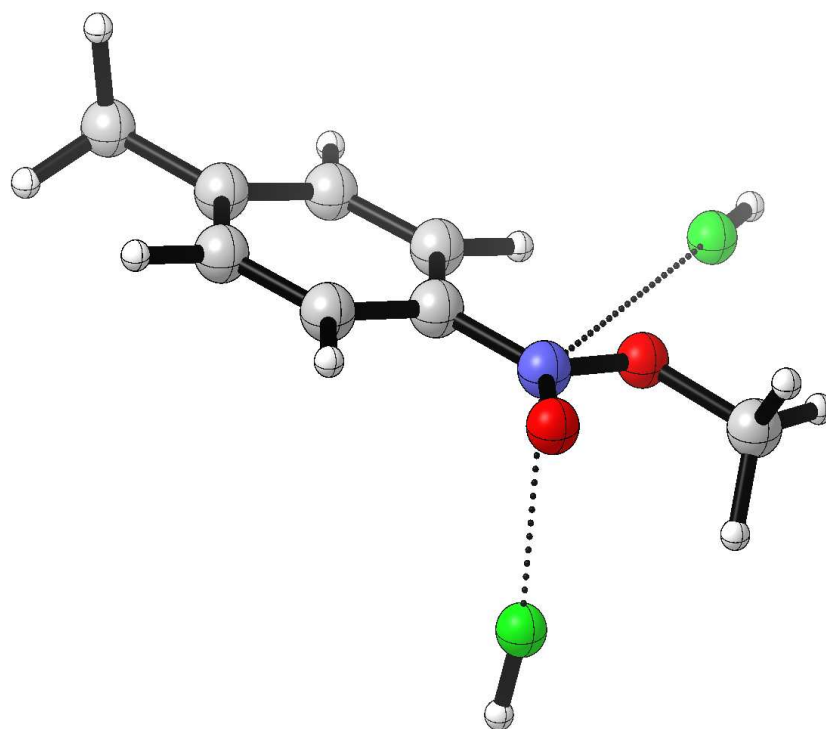


Abbildung 2.20: $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$: *Ab initio* berechnete Struktur (B3LYP/6-311g++(3df,3pd)).

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Farblose Kristalle von $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ konnten aus SO_2 erhalten werden. Die Verbindung $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P21/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 2.21 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur. In Tabelle 2.14 sind die wichtigsten gemessenen Winkel und Abstände zusammengefasst und um theoretisch berechnete Werte ergänzt.

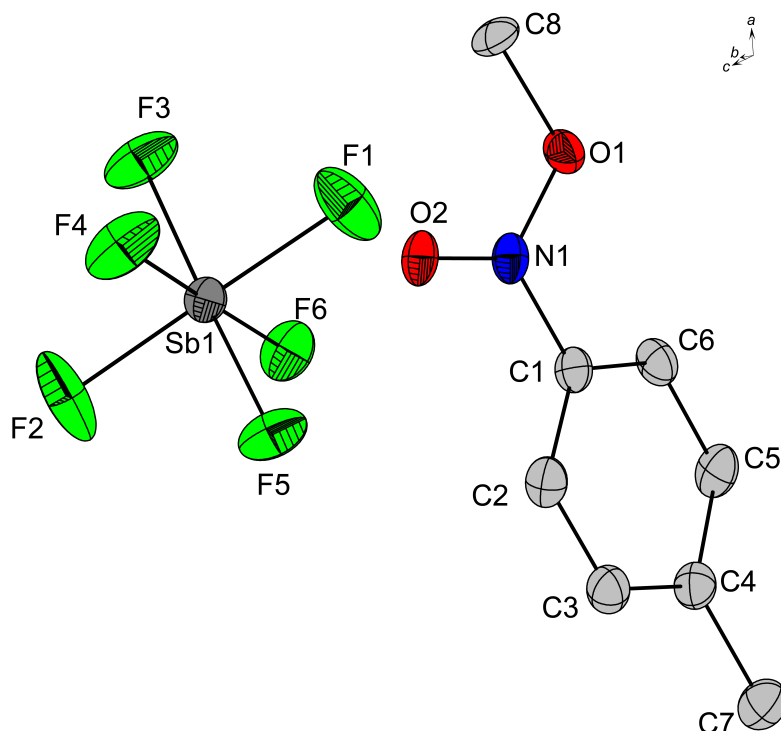


Abbildung 2.21: $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.)

Der Phenylring des Kations besitzt die für das Edukt typische Bindungslängen (C1 bis C6) und Winkel, da dieser von der Methylierung unbeeinflusst bleibt. Selbes gilt für die *p*-Methylgruppe, die ebenfalls unbeeinflusst bleibt.^[82] Im Edukt *p*-Nitrotoluol sind beide NO-Bindungen nahezu gleich lang (1.231(1) Å und (N1-O1 1.227(1) Å).^[79] Im $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ werden für die Bindungslängen der NO-Bindungen verschiedene Werte gemessen. Die Bindung N1-O1 ist mit 1.327(5) Å um 0.1 Å länger als im Edukt. Die Bindung N1-O2 ist um 0.034 Å kürzer als im Edukt. Die C1-N1 ist um 0.043 Å kürzer als im Edukt *p*-Nitrotoluol, was durch die mesomeren Grenzstrukturen be-

gründet werden kann (Vgl. Abb. 2.22).^[56,90] In den Mesomeren Grenzstrukturen lassen sich drei Grenzformeln formulieren, die eine C=N-Bindung enthalten, was eine erhöhte Elektronendichte, bzw. einen kürzeren Bindungsabstand beschreibt. Auch die veränderten Bindungslängen der Nitrogruppe lassen sich so erklären, da hier drei Strukturformeln ein negativ geladenes Sauerstoffatom beinhalten, was eine erhöhte Elektronendichte am Sauerstoff beschreibt und auch eine kürze Bindung implizit beschreibt. Die Bindung O1-C8 besitzt eine Länge von 1.471(6) Å und liegt im üblichen Bereich für Methoxy- C–O-Bindungen.^[91,92] Allgemein ist eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell erhaltenen Werten und den theoretisch berechneten Werten festzustellen. Die SbF_6^- Anionen bilden schwach verzerrte Oktaeder mit Bindungslängen zwischen 1.853(3) Å und 1.872(3) Å, was typische Bindungslängen für SbF_6^- -Anionen darstellt.^[27,93]

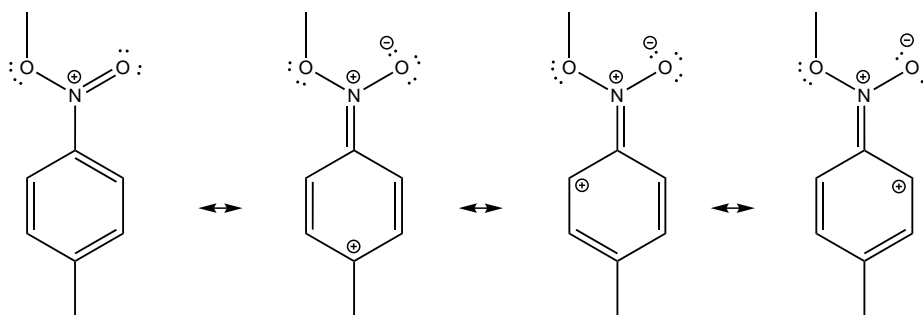


Abbildung 2.22: Mesomere Grenzstrukturen in $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+$.

Im Edukt *p*-Nitrotoluol ist die Nitrogruppe und der Phenylring nahezu planar, im Gegensatz zum $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ in dem der Diederwinkel C2-C1-N1-O1 von 16.1(4) Å zu finden ist. In der quantenchemisch berechneten Struktur wird dieser Winkel mit ca. 0° unter-

schätzt. In diesem Fall spielen Packungseffekte eine wesentliche Rolle, die in eine quantenchemische Rechnung nicht einfließen können. Die Kation-Anion Wechselwirkung werden im Folgenden diskutiert. Das Stickstoffatom N1 koordiniert an zwei nahezu perpendiculare Fluoratom (N1... F1: 2.728(6) Å; N1 ... F6 2.893(5)). Diese beiden N...F Abstände sind jeweils kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien (3.0 Å), wie in Abbildung 2.23 dargestellt. Auch einige O...F Abstände sind kürzer als die Summe der van der Waals Radien (O1...F1: 2.855(5) Å; O2...F1 1.14(5) Å; O2...F1: 2.914(5) Å und O2...F6: 2.960(8) Å). Diese O...F Wechselwirkung tragen zur zick-zack-Struktur entlang der a-Achse bei, wie in Abbildung 2.23 abgebildet.

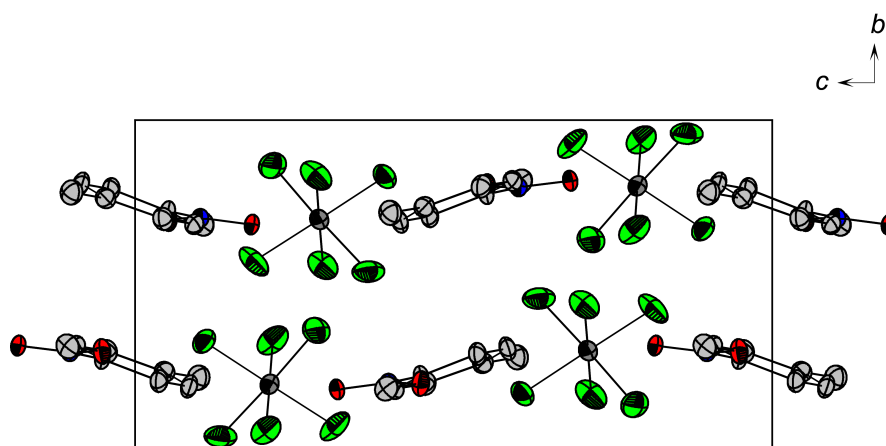


Abbildung 2.23: Verbindung $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ entlang der a-Achse dargestellt. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.)

In Abbildung 2.24 ist ein größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur entlang der b-Achse dargestellt. In dieser Darstellung läßt sich die alternierende Anordnung der Kationen im Kristall erkennen, die durch die Fluor-Stickstoff Wechselwirkung im Kristall hervorgerufen

wird.

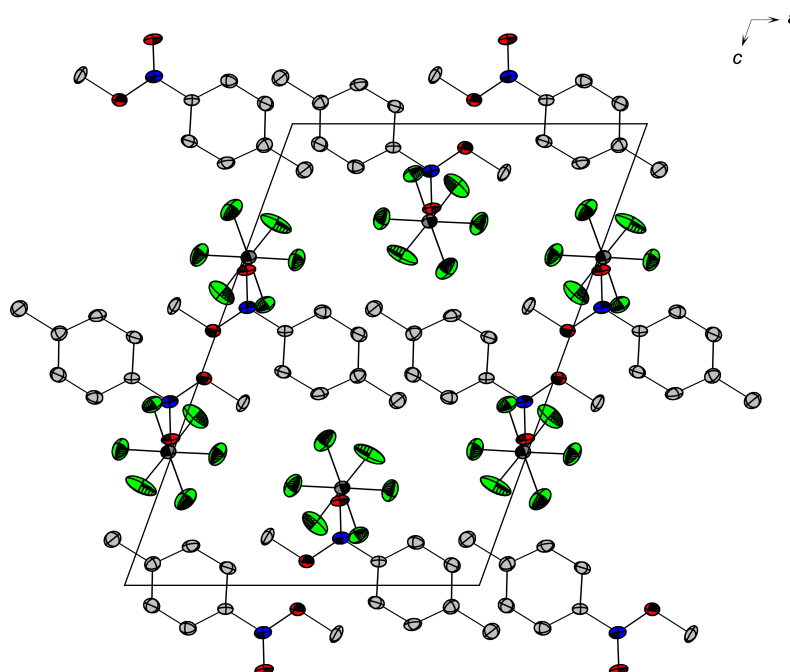


Abbildung 2.24: $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ entlang der b -Achse.

Tabelle 2.14: Experimentell erhaltene Werte für $[p\text{-CH}_3\text{-PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ und quantenchemisch errechnete Werte für $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$

	$[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ exp.	$[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$ B3LYP/6-311g++(3df,3pd)
d(N=O)	1.193(4)	1.193
d(N–O)	1.327(5)	1.336
d(C–N)	1.420(6)	1.405
d(O–C)	1.471(6)	1.456
$\angle(\text{O–N=O})$	121.9(4)	125.2
$\angle(\text{C–N–O})$	113.8(3)	114.3
$\angle(\text{C–N=O})$	124.3(4)	125.2
$\angle(\text{N–O–C})$	113.5(3)	114.6
$\angle(\text{C–O–N–O})$	4.4(5)	2.3
$\angle(\text{O–N–C–C})$	16.1(4)	0.2

Abstände in Å und Winkel \angle in $^\circ$.

Tabelle 2.15: Kristalldaten von $[p\text{-CH}_3\text{-PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$

Formeleinheit	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_6\text{NO}_2\text{Sb}$
M_r	387.92
Kristallgröße, cm^3	$0.15 \times 0.13 \times 0.1$
Kristallsystem	P21/n
Raumgruppe	moniklin
a , Å	11.282(3)
b , Å	7.5821(12)
c , Å	15.600(3)
α , °	90
β , °	110.01(2)
γ , °	90
V , Å ³	1253.8(4)
Z	4
D_{calcd} , cm^3	2055
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, cm^{-1}	2269
$F(000)$, e	744
$T[\text{K}]$	100
hkl Bereich	$-8 \leq h \leq +13; -9 \leq k \leq +9; -18 \leq l \leq +19$
Refl. gemessen	6090
Refl. eindeutig	2450
R_{int}	0.0622
Param. verfeinert	165
$R(F)/wR(F^2)^a$ (alle Reflexe)	0.0575/ 0.0642
Gewichtungsschema ^b	0.0232/ 0
GoF (F^2) ^c	0.856
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), e Å ³	1.579/ -0.850
Gerätetyp	Oxford XCalibur
Lösung, Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97

^a) $R_1 = \Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0|$; ^b) $wR_2 = [\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_0^2)]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$;

^c) $\text{GoF} = \Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/(n - p)^{1/2}$

2.4.4 Fazit

Die O-Methylierung von *p*-Nitrotoluol gelingt mit $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ und auch mit $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+[\text{SbF}_6]^-$ in SO_2 . Die erhaltenen Verbindungen $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[p\text{-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ konnten schwingungsspektroskopisch und im Falle des Hexafluoridoantimo-

nates auch röntgenographisch charakterisiert werden. Im Falle von $[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ konnte die Verbindung Tieftemperatur-NMR spektroskopisch untersucht werden. Die quantenchemischen Rechnungen stehen in Einklang mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen der schwingungsspektroskopischen-, NMR-spektroskopischen und röntgenographischen Ergebnissen. Der berechnete Dieeder-Winkel der Nitro-Gruppe zum Aromaten wird in der theoretischen Berechnung unterschätzt, die Geometrieparameter der berechneten Struktur sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten. Der Einfluss der *p*-Methylgruppe auf die Methylierbarkeit ist reaktiv gering, die Stabilität der Verbindung der, des O-methylierten o-Nitrotoluols sehr ähnlich. Auch die Geometrie, bzw. Dieederwinkel sind in beiden Verbindungen sehr ähnlich.

2.4.5 Darstellung

$[\text{p-TolNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$

AsF_5 (1.50 mmol, 255 mg) wird in einen FEP-Reaktor bei -196°C kondensiert. Zur Lewissäure wird unter gleichen Bedingungen SO_2 (1.8 g) kondensiert und für 3 min auf -45°C erwärmt. Nach erneutem Kühlen des Reaktionsgemisches auf -196°C wird CH_3F (1.50 mmol, 92 mg) kondensiert und die Lösung für 3 min auf -45°C erwärmt. Hierbei entsteht eine hellgelbe Lösung. Unter Stickstoffgegenstrom wird mittels eines Trichters *p*-Nitrotoluol (1.5 mmol, 205 mg) zu dem Methylierungsreagenz gegeben und anschließend für 10 min auf -50°C er-

wärmt. Man erhält eine hellgelbe Suspension, die bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam über 2 d im dynamischen Vakuum von überschüssigem SO_2 befreit wird. Man erhält quantitativ feinkristallines, hydrolyse- und oxidationsempfindliches, gelbes Pulver, das unterhalb von $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil ist.

[p-TolNO₂CH₃]⁺SbF₆⁻

SbF₅ (1.0 mmol, 220 mg) wird in einem FEP-Reaktor bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt. Es wird SO_2 (3.5 g) kondensiert und für 7 min auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach Kühlen auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird CH_3F (1.00 mmol, 92 mg) auf das Gemisch kondensiert. Die Lösung wird für 7 min auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Es entsteht eine farblose, klare Lösung, die auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt wird. Im Stickstoffgegenstrom wird mittels eines Trichters *p*-Nitrotoluol (1.0 mmol, 137 mg) zu dem Methylierungsreagenz gegeben und anschließend für 15 min auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Es entsteht eine hellgelbe Suspension die bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam über 3 d im dynamischen Vakuum von überschüssigem SO_2 befreit wird. Man erhält quantitativ, kleine, hydrolyse- und oxidationsempfindliche, gelbe Blättchen, die unterhalb von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil sind.

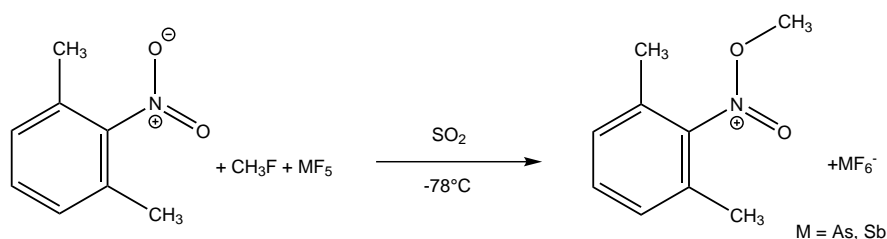
2.5 O-methyliertes 2-Nitro-*m*-Xylol

2.5.1 Einleitung

Dieses Kapitel befasst sich mit der Methylierung von 2-Nitro-*m*-Xylol. Es wird 2-Nitro-*m*-Xylol mit dem Methylierungsreagenz $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ bzw. $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{SbF}_6^-$ umgesetzt und die Ergebnisse im Folgenden diskutiert. 2*m*-Nitroxylol wurde bisher noch nicht in der Literatur als O-methylierte Verbindung beschrieben. Durch diese Tatsache und die Analogie zu den bereits diskutierten einfach substituierten Nitroaromaten, soll an Hand von 2*m*-Nitroxylol die Reaktivität eines 2-fach substituierten Nitroaromaten untersucht werden. Besonders interessant ist 2*m*-Nitroxylol, da hier die beiden Methylgruppen, direkt benachbart zur Nitrogruppe stehen und beide einen +I-Effekt auf den Aromaten ausüben.^[85]

2.5.2 Synthese

Die Verbindungen $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{SbF}_6^-$ lassen sich quantitativ aus 2-Nitro-*m*-Xylol, CH_3F mit AsF_5 bzw. SbF_5 in SO_2 , gemäß folgender Gleichung darstellen.



Die Darstellung der Verbindungen erfolgt durch Zugabe des 2-Nitro-*m*-Xylol zum zuvor gebildeten Methylierungsreagenz $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ bzw. $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{SbF}_6^-$. Man erhält in beiden Fällen einen hellgelben feinkristallinen Feststoff, der im Falle des Hexafluoridoarsenats bis -25°C und im Falle des Hexafluoridoantimonats bis -19°C beständig ist. Beide Substanzen sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich.

2.5.3 Charakterisierung

Schwingungsspektroskopie

In Abbildung 2.25 sind die experimentell erhaltenen Raman- und IR-Schwingungsspektren der Salze $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{SbF}_6^-$ dargestellt. Die experimentell erhaltenen Werte der Schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sind in Tabelle 2.16 zusammengefasst und um quantenchemisch berechnete Werte ergänzt. Die Zuordnung der gemessenen Schwingungsfrequenzen erfolgt mit Hilfe der theoretisch berechneten Werte und unter Berücksichtigung der bekannten Schwingungsfrequenzen des Eduktes 2-Nitro-*m*-Xylol. Eine Methylgruppe führt drei verschiedene Valenzschwingungen aus, zwei antisymmetrische und eine symmetrische Schwingung, demnach erwartet man für die beiden Methylgruppen in 1 und 6 Position je drei Valenzschwingungen in den gemessenen Schwingungsspektren. Im AsF_6^- -Salz detektiert man bei 3049 cm^{-1} , 2950 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} Linien im Raman-Spektrum und bei 3081 cm^{-1} , 2998 cm^{-1}

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

und 2979 cm^{-1} registriert man Banden im IR-Spektrum. Für das SbF_6^- -Salz wird eine Raman-Linie bei 2942 cm^{-1} detektiert und zwei IR-Banden werden bei 2997 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} registriert. Diese Beobachtungen decken sich mit den quantenchemisch berechneten Frequenzen, da eine Superposition der CH_3 -Valenzschwingungen auftritt.

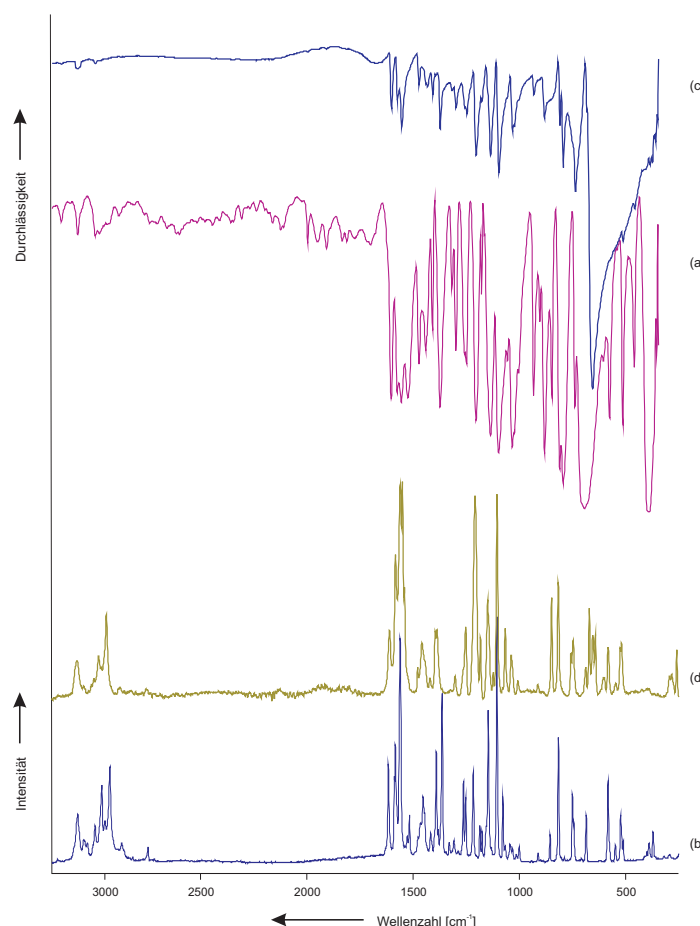


Abbildung 2.25: $[\text{2m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{AsF}_6^-$: a) Tieftemperatur-FT-IR-Spektrum b) Tieftemperatur-FT-Raman-Spektrum; $[\text{2m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{SbF}_6^-$: c) Tieftemperatur-FT-IR-Spektrum d) Tieftemperatur-FT-Raman-Spektrum

Im Edukt 2-Nitro-*m*-Xylol sind die Methylgruppen bei den gleichen Frequenzen detektierbar.^[85] Die O-Methylgruppe wird bei 3078 cm^{-1}

und 2965 cm^{-1} im Raman-Spektrum und bei 3081 cm^{-1} im IR-Spektrum des AsF_6^- -Salzes detektiert. Beim SbF_6^- -Salz werden im Raman-Spektrum Linien bei 3081 cm^{-1} und 2979 cm^{-1} und eine Bande bei 3080 cm^{-1} registriert. Die gemessenen Frequenzen der Verbindungen stimmen gut mit den quantenchemisch berechneten Frequenzen überein. Die charakteristischen Valenzschwingungsfrequenzen der Nitrogruppe in 2-Nitro-*m*-Xylol sind 1528 cm^{-1} und 1370 cm^{-1} .^[85] Sowohl im $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{AsF}_6^-$ als auch im $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{SbF}_6^-$ werden je zwei verschiedene NO-Valenzschwingungen detektiert. Eine blauverschobene Valenzschwingung, die der $\nu(\text{N}=\text{O})$ zuzuordnen ist, und eine rotverschobene Schwingung, die der $\nu(\text{N}-\text{O})$ zuordenbar ist (vgl. 2.26). Die $\nu(\text{N}=\text{O})$ -Schwingung wird im AsF_6^- -Salz bei 1616 cm^{-1} (RA) / 1606 cm^{-1} (IR) detektiert, im SbF_6^- -Salz lassen sich die Schwingungen bei 1610 cm^{-1} (RA) / 1605 cm^{-1} (IR) detektieren. Die $\nu(\text{N}-\text{O})$ -Bindung wird im $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{AsF}_6^-$ bei 1037 cm^{-1} im IR Spektrum detektiert. Im $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{SbF}_6^-$ wird eine Linie bei 1037 cm^{-1} und eine Bande bei 1035 cm^{-1} detektiert. Auch die quantenchemisch berechneten Frequenzen sind von geringer Intensität, weshalb sich nicht alle Schwingungen in den gemessenen Schwingungsspektren detektieren lassen.^[59] Im Edukt 2-Nitro-*m*-Xylol läßt sich die $\nu(\text{C}-\text{N})$ -Schwingung bei 1164 cm^{-1} detektieren.^[58,85] In der vorliegenden Verbindung erfährt die Schwingungsfrequenz eine Blauverschiebung. Im $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{AsF}_6^-$ wird die $\nu(\text{C}-\text{N})$ -Schwingung 1252 cm^{-1} (RA) / 1252 cm^{-1} (IR) registriert. Im $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{SbF}_6^-$ wird die gleiche Schwingung bei 1251 cm^{-1} (RA) / 1250 cm^{-1} (IR) registriert. In beiden Fällen liegt eine Blauverschiebung um ca. 100 cm^{-1} vor. Diese veränderte Bindungssituation ist

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

an den mesomeren Grenzstrukturen des Kations in Abbildung 2.26 zu erkennen, da in drei Grenzstrukturen eine C=N-Bindung vorhanden ist, was eine erhöhte Elektronendichte bedeutet.^[59]

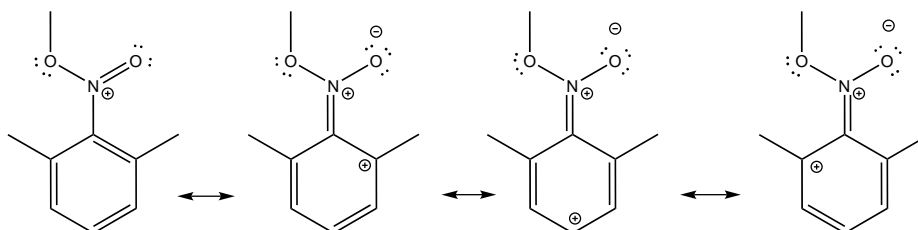


Abbildung 2.26: Mesomere Grenzstrukturen in $[m\text{-XylNO}_2\text{Me}]^+$ zur Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse.

Eine weitere neu hinzugekommene Schwingung neben denen der *O*-Methylgruppe, ist die CO-Schwingung. Die CO-Valenzschwingung wird bei 855 cm^{-1} (RA) / 851 cm^{-1} (IR) im AsF_6^- -Salz registriert. Im SbF_6^- -Salz ist diese Schwingung nicht beobachtbar. Die quantenchemisch berechnete Frequenz weist eine sehr geringe Intensität auf, weswegen sie nur schwer im experimentellen Schwingungsspektrum registrierbar ist. Die übrigen Schwingungen bleiben von der *O*-Methylierung unbeeinflusst und lassen sich mit Hilfe der quantenchemisch berechneten Schwingungen und dem Vergleich mit den Edukt-Schwingungen zuordnen. Für das Anion AsF_6^- bzw. SbF_6^- erwartet man bei idealer Oktaedersymmetrie drei Raman- und zwei IR-Schwingungen. Im $[m\text{-XylNO}_2\text{CH}_3]^+ \text{AsF}_6^-$ lassen sich bei 685 cm^{-1} , 582 cm^{-1} und 371 cm^{-1} Raman-Linien und bei 700 cm^{-1} und 399 cm^{-1} IR-Banden detektieren, was für eine ideale Oktaedersymmetrie des Anions spricht. Das Anion im $[m\text{-XylNO}_2\text{CH}_3]^+ \text{SbF}_6^-$ wird bei 687 cm^{-1} , 670 cm^{-1} , 654 cm^{-1} , 581 cm^{-1} , 545 cm^{-1} , 282 cm^{-1} im Raman-Spektrum detektiert und ei-

ne breite Bande bei 659 cm^{-1} kann ebenfalls dem Anion zugeschrieben werden, was für eine verzerrte Oktaedergeometrie des Anions spricht.^[37]

Tabelle 2.16: Gemessene und berechnete Schwingungsfrequenzen cm^{-1} und Intensitäten für $[\text{m-XyINO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ bzw. $[\text{m-XyINO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$

$[\text{m-XyINO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$		$[\text{m-XyINO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$		$[\text{m-XyINO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$		Zuordnung
calc (Raman/IR)	Raman	IR	Raman	IR		
3145 (246/0)	3173 (2)	3158 w		3157 w		$\nu(\text{CH})$
3138 (76/1)						$\nu(\text{CH})$
3132 (51/0)						$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
3126 (60/0)						$\nu(\text{CH})$
3110 (46/0)						$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
3075 (37/6)	3078 (12)	3081 w	3081 (12)	3080 w		$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
3073 (45/10)	3049 (3)					$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
3052 (53/1)						$\nu(\text{CH}_3(\text{as}))$
3038 (54/1)	2996 (6)					$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
3015 (262/0)	2965 (13)	2998 w	2979 (6)	2997 w		$\nu'(\text{CH}_3)_{\text{s}}$
2993 (213/1)	2950 (2)	2979 w				$\nu(\text{CH}_3(\text{s}))$
2986 (198/0)	2926 (28)		2942 (31)	2940 vw		$\nu(\text{CH})_{3\text{s}}$
		2602 w				Oberton 1302 cm^{-1} $2\text{x}\delta(\text{CCC})+\delta(\text{CH})$
		2000 w				Oberton 1008 cm^{-1} $2\text{x}\delta(\text{C-CH}_3)$
		1815 w				Oberton 907 cm^{-1} $2\text{x}\delta(\text{CH})$
		1704 w				Oberton 851 cm^{-1} $2\text{x}\nu(\text{CN})$
1616 (35/90)	1616 (24)	1606 m	1610 (12)	1605 m		$\nu(\text{N=O})$
1578 (127/243)	1583 (23)	1578 m	1581 (15)	1577 m		$\nu(\text{C=C})$
1554 (44/71)	1561 (63)	1559 m	1560 (15)	1557 s		$\nu(\text{C=C})$
1482 (6/53)	1517 (10)	1527 m	1549 (75)			$\delta(\text{C-CH}_3)$
1473 (2/7)	1453 (16)	1476 m		1476 m		$\delta(\text{C-CH}_3)$
1460 (6/7)	1454 (16)		1457 (16)			$\delta(\text{C-CH}_3)$
1455 (2/14)						$\delta(\text{C-CH}_3)$
1450 (22/6)						$\delta(\text{C-CH}_3)$
1446 (11/13)		1444 m		1435 w		$\delta(\text{O-CH}_3)$
1430 (1/21)	1418 (5)	1412 m	1420 (3)	1411 m		$\delta(\text{O-CH}_3)$

$[m-XyINO_2CH_3]^+(2HF)$	calc (Raman/IR)	$[m-XyINO_2CH_3]^+AsF_6^-$	Raman	IR	$[m-XyINO_2CH_3]^+SbF_6^-$	Raman	IR	Zuordnung
	1397 (21/2)		1391 (27)	1376 s		1394 (3)	1376 m	$\delta(C-CH_3)$
	1393 (6/9)		1363 (47)					$\delta(C-CH_3)$
	1385 (8/60)		1330 (3)	1321 w			1320 vw	$\delta(C-CH_3) + \delta(CH)$
	1308 (9/38)		1308 (4)	1302 s		1301 (6)	1302 w	$\delta(CCC) + \delta(CH)$
	1269 (6/52)		1263 (21)					$\delta(CCH)$
	1245 (15/2)		1252 (14)	1252 s		1251 (23)	1250 m	$\nu(C-N)$
	1220 (25/151)		1217 (25)	1207 s		1207 (69)	1207 m	$\delta(O-CH_3)$
	1187 (11/8)		1186 (9)			1182 (17)	1180 m	$\delta(CH)$
	1149 (9/143)		1175 (6)	1140 m		1148 (32)	1139 m	$\delta(CH) + \delta(O-CH_3)$
	1137 (1/2)		1146 (42)			1121 (5)		$\delta(O-CH_3)$
	1102 (70/202)		1105 (71)	1102 s		1104 (70)	1099 s	$\delta(CH) + \delta(C-CH_3)$
	1060 (1/3)		1077 (18)	1060 w		1065 (22)		$\delta(C-CH_3)$
	1043 (2/16)		1044 (4)					$\delta(C-CH_3)$
	1039 (1/22)							$\delta(C-CH_3)$
	1033 (5/79)							$\delta(C-CH_3)$
	1012 (0/0)			1037 m		1037 (12)	1035 m	$\nu(N-O) + \delta(C-CH_3)$
	1004 (3/3)						1027 m	$\delta(CH)$
	937 (0/12)		1000 (4)	1008 w		1006 (5)		$\delta(C-CH_3)$
	911 (1/1)		912 (3)	936 m			935 w	$\delta(C-C)$
	896 (0/12)		855 (8)	907 m		912 (3)		$\delta(CH)$
	808 (27/52)		816 (36)	851 m			813 w	$\nu(C-O)$
	800 (0/27)		787 (1)	814 w		816 (39)	797 m	$\delta(CCC)$
	748 (3/8)		750 (19)	798 s				$\delta(CH)$
	741 (22/9)					756 (5)		$\delta(CCC)$
	683 (1/9)			742 m		746 (19)	739 s, br	$\delta(CCC)$
	572 (20/1)					641 (14)		$\delta(CCC)$
	537 (10/1)		548 (5)	579 m				$\delta(CCC)$
	523 (1/5)		523 (13)					$\delta(CCC)$
	518 (5/1)		511 (3)	517 m		518 (18)	516 w	$\delta(CCC)$
	459 (0/1)			464 m			461 w	$\delta(CCC)$
	407 (2/4)							$\delta(CCC)$

$[\text{m-Xy}(\text{NO}_2\text{CH}_3)_3]^+(2\text{HF})$	$[\text{m-Xy}(\text{NO}_2\text{CH}_3)_3]^+\text{AsF}_6^-$	$[\text{m-Xy}(\text{NO}_2\text{CH}_3)_3]^+\text{SbF}_6^-$	Zuordnung
calc (Raman/IR)	Raman	IR	
381 (3/14)	390 (4)	389 w	$\delta(\text{CCC})$
353 (4/4)		362 w	$\delta(\text{CCC})$
318 (5/4)	319 (1)		$\delta(\text{CCC})$
273 (0/1)	292 (1)	258 (16)	$\delta(\text{CCC})$
267 (2/0)			$\tau(\text{C-CH}_3)$
250 (1/1)	236 (2)		$\tau(\text{C-CH}_3)$
208 (0/33)	221 (19)	228 (10)	$\tau(\text{O-CH}_3)$
196 (1/17)			$\delta(\text{HCON})$
138 (0/6)	141 (14)		$\delta(\text{NOCH}_3)$
	685 (13)	700 br, s	AsF_6^- bzw. SbF_6^-
	582 (23)		
	371 (8)	399 br, s	
		659 br, sh	
	687 (8)		
	670 (30)		
	654 (12)		
	581 (16)		
	545 (3)		
	282 (7)		
	87 (90)		

Berechnet mit B3LYP/6-311g++(3df,3pd), Skalierungsfaktor 0.980 für die berechneten Frequenzen, IR-Intensität in km/mol , Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4\mu^{-1}$ bzw. relativ in % bei gemessenen Frequenzen.

NMR-Spektroskopische Untersuchung

Im folgenden Abschnitt werden die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an $[\text{m-XylNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ diskutiert. Alle NMR Proben wurden bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{SO}_2(\text{l})$ gemessen. Nähere Informationen zur Messmethode sind im Abschnitt 5.4 zu finden.

Im ^1H -NMR-Spektrum werden drei Signale im Bereich zwischen 9.5 ppm und 8.5 ppm detektiert, die ein Gesamtintegral von drei aufweisen und den Protonen am Aromaten eindeutig zugeordnet werden können. Die Methylgruppen in 1- und 6-Position am Aromaten werden als Singulett bei 3.7 ppm mit einem Integral von sechs detektiert. Diese Beobachtungen decken sich mit den Werten in der Literatur, für 2-Nitro-*m*-Xylol.^[46,94] Bei 5.0 ppm wird ein Singulett mit einem Integral von drei, für die O-Methylgruppe detektiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden im Bereich von 145 ppm-130 ppm vier Kohlenstoffe detektiert, die dem Aromaten zuzuordnen sind. Die beiden Methylgruppen in 1- und 6-Position des aromatischen Rings sind bei 24 ppm detektierbar. Das Signal für das O-Methyl-Kohlenstoffatom wird bei 67.0 ppm registriert.^[34] Im ^{14}N -NMR-Spektrum zeigt sich der gleiche Trend wie in den zuvor besprochenen Nitroaromaten. Im Vergleich zum 2*m*-Nitroxylol beobachtet man den Stickstoff im ^{14}N -NMR Spektrum um etwa 10 ppm auf -10.5 ppm in $[\text{m-XylNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ hochfeld verschoben.^[66] Im ^{19}F -Spektrum wird bei -57.6 ppm ein breites Signal für die Fluoratome des Anions AsF_6^- detektiert.^[67] Die hohe Halbwertsbreite des ^{19}F -Signals entsteht durch die Kopplung mit dem Quadrupolkern ^{75}As .

¹H-NMR (400 MHz, **SO₂**, -45 °C): $\delta/ppm=3.69$ (s, 6H; Ar-CH₃), 5.80 (s, 3H, O-CH₃), 8.49 (d, $3^J(H,H)=7.4$ Hz, 1H, Ar-H), 8.81 (t, $3^J(H,H)=7.4$ Hz, 1H, Ar-H), 9.54 (m, 1H, Ar-H);

¹³C NMR (100 MHz, **SO₂**, -45 °C): $\delta/ppm=23.9$ (s, C-CH₃), 67.0 (O-CH₃), 130.5 (s, Ar-C), 134.5 (s, Ar-C), 143.0 (s, Ar-C), 144.6 (s, Ar-C);

¹⁴N NMR (29 MHz, **SO₂**, -45 °C): $\delta/ppm=-10.5$ (bs, -NO(OMe));

¹⁹F NMR (37 MHz, **SO₂**, -45 °C): $\delta/ppm=-57.6$ (bs, AsF₆⁻).

Quantenchemische Berechnungen

Das Kation wurde quantenchemisch auf B3LYP/6-311g++(3df,3pd) Niveau berechnet. Die Geometrieoptimierung des Kations erfolgte mit zwei addierten HF Molekülen, um reellere Schwingungsfrequenzen berechnen zu können, wie im Kapitel 2 erklärt. Die berechnete Struktur ist in Abbildung 2.27 abgebildet. Die berechneten Frequenzen und auch die berechneten Strukturparameter lassen sich gut mit gemessenen Werten vergleichen. Typischerweise werden die Valenzschwingungen der Methylgruppen geringfügig überschätzt.^[36]

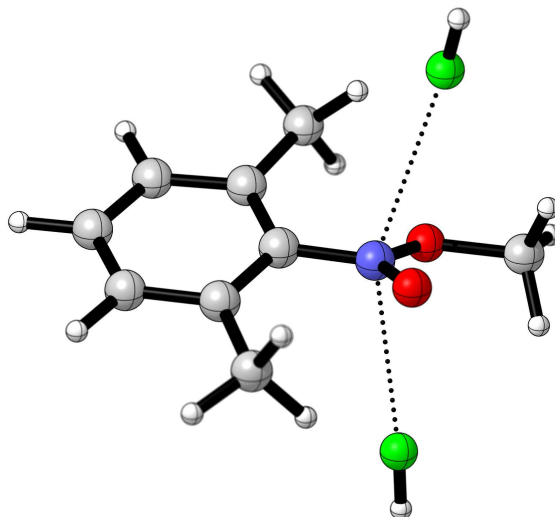


Abbildung 2.27: *Ab initio* berechnete Struktur $[m\text{-XylNO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$ (B3LYP/6-311g++(3df,3pd)).

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindung $[m\text{-XylNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ konnte aus $\text{SO}_2(\text{l})$ erhalten werden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergibt, dass das Salz in der monoklinen Raumgruppe $P21/c$ kristallisiert, mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (s. Tab. 2.18). Die Abbildung 2.28 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von $[m\text{-XylNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$, welches im folgenden Abschnitt diskutiert wird. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.17 zusammengefasst und um quantenchemisch berechnete Werte ergänzt.

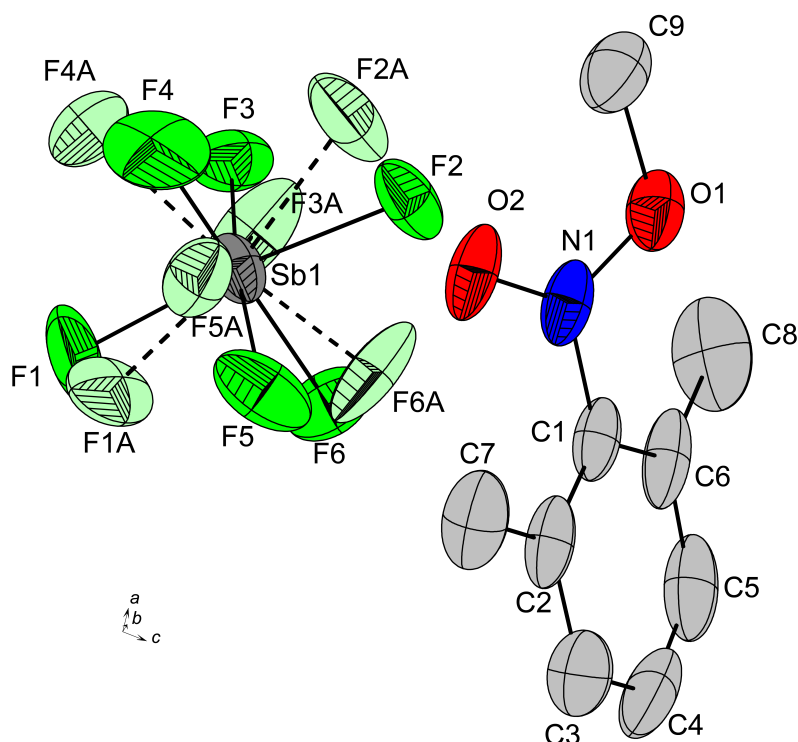


Abbildung 2.28: Ansicht auf die Struktur von $[m\text{-XylNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Kation weist gewöhnliche Phenylringe auf, die die gleichen Bindungslängen aufweisen, wie das Edukt 2-Nitro-*m*-Xylol.^[95] Dies gilt in gleicher Weise auch für die beiden Methylgruppen in 1- und 6-Position, die von der Methylierung unbeeinflusst sind und deswegen im weiteren nicht diskutiert werden. Im 2-Nitro-*m*-Xylol besitzen beide NO-Bindungen der Nitrogruppe in etwa die gleiche Länge von 1.254 Å.^[85,91] Im $[m\text{-XylNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ hingegen werden zwei verschieden lange NO-Bindungen beobachtet. Eine N–O Bindung mit einer Bindungslänge von 1.326 Å und eine N=O Bindung mit einer

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

Bindungslänge von 1.193 Å. Diese Veränderung lässt sich an den mesomeren Grenzstrukturen für das Kation $[m\text{-XylNO}_2\text{CH}_3]^+$ erkennen, wie sie in Abbildung 2.29 dargestellt sind. Die C–N-Bindung im 2*m*-Nitroxylol hat eine Länge von 1.487 Å. Im Gegensatz hierzu misst man im $[m\text{-XylNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ eine Bindungslänge von 1.443(12) Å, was einer Verkürzung der Bindungslänge um 0.044 Å entspricht. Die Verkürzung dieser Bindung ist ebenfalls durch die mesomeren Grenzstrukturen des Kations erklärbar, da drei der Grenzstrukturen eine C=N-Bindung beschreiben, die eine erhöhte Elektronendichte impliziert darstellen, was sich in einer kürzeren Bindung widerspiegelt. Die C–O-Bindung im $[m\text{-XylNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ besitzt eine Länge von 1.456 Å und befindet sich im zu erwartenden Bereich für C–O-Bindungen.^[69]

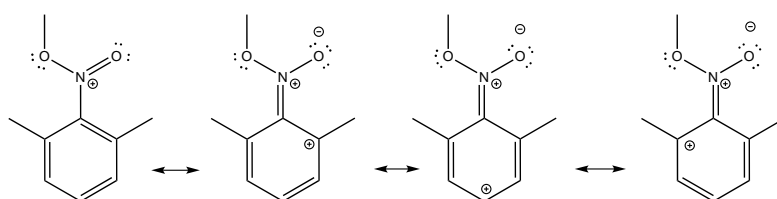


Abbildung 2.29: Mesomere Grenzformeln in $[m\text{-XylNO}_2\text{CH}_3]^+$.

Der Bindungsabstand $\text{F2}\cdots\text{N1}$ beträgt 2.779 Å und ist 0.35 Å kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien der beiden Atome, was auf eine Wechselwirkung deutet.^[54,55] Eine weitere Kation-Anion Wechselwirkung besteht zwischen $\text{F5A}\cdots\text{N1}$. Der Bindungsabstand beträgt hier 2.935 Å. Diese Anordnung bzw. diese Wechselwirkungen der Fluoratomte perpendicular über und unter der Ebene des Aromaten hat eine Schichtstruktur entlang der b-Achse zur Folge, wie in Abbildung 3.2 dargestellt. Entlang der a-Achse lässt sich des weiteren eine zick-zack-

Struktur der einzelnen Schichten im Kristall (vgl. Abb. 2.30) erkennen.

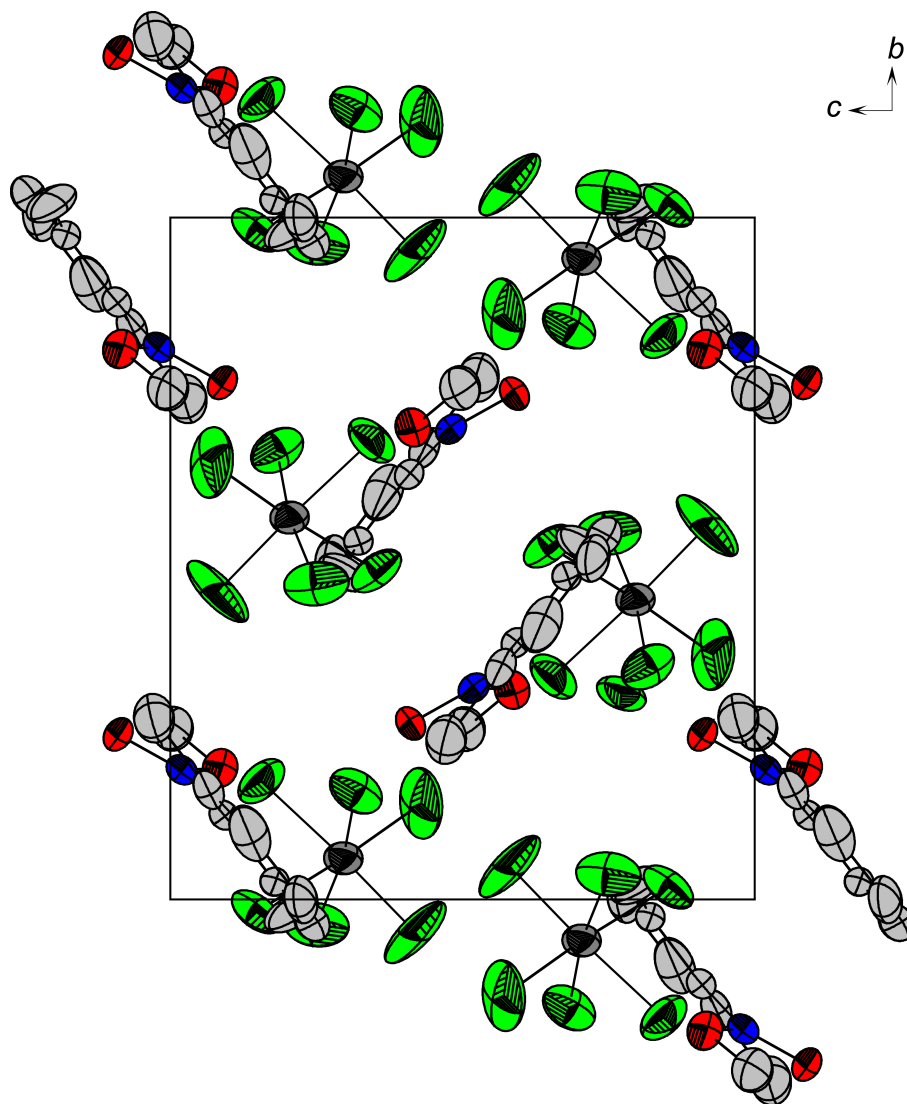


Abbildung 2.30: $[\text{m-XylNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ parallel zur a-Achse.

Ein weiterer, stabilisierende Effekt in der Kristallstruktur, sind die beiden Wasserstoffbrücken $\text{F2}\cdots\text{H0A}$ und $\text{F5A}\cdots\text{H9B}$. Die Länge der Brücke $\text{F5A}\cdots\text{H9b}$ beträgt 2.131 \AA und ist eine starke Wasserstoffbrücke in der ein Fluoratom des Anions mit einer Methylgruppe des

Xylols wechselwirkt.^[77,96] Eine weitere, gewinkelte, starke Wasserstoffbrücke besteht zwischen dem Wasserstoff in 4-Position am Aromaten und einem Fluoratom des Anions, mit 2.337 Å.^[77,96] Die Anionen sind in dieser Struktur fehlgeordnet. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Raman- und IR-Spektroskopischen Untersuchung (s. Abschnitt 2.5.3), in der ebenfalls eine verzerrte Struktur erkennbar ist.

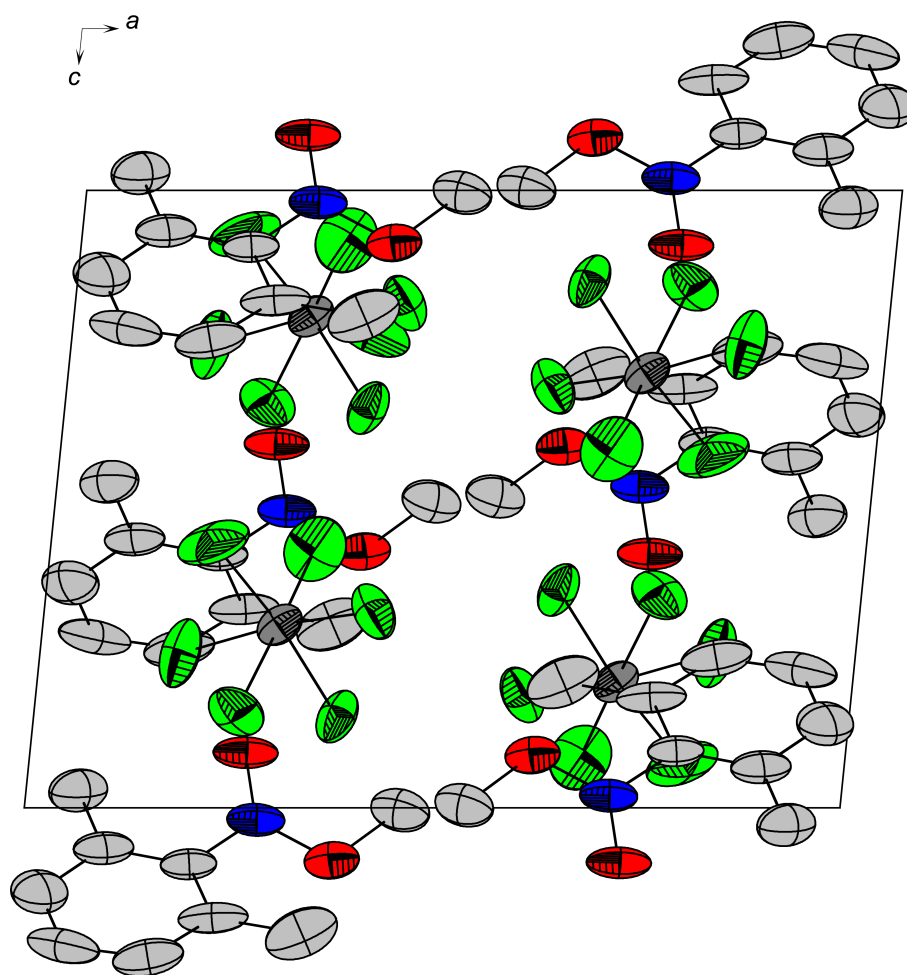


Abbildung 2.31: $[m\text{-XylNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ parallel zur b-Achse.

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

Tabelle 2.17: Experimentell erhaltene Werte für $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{SbF}_6^-$ und quantenchemisch errechnete Werte für $[\text{m-XylNO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$

	$[\text{m-XylNO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ exp.	$[\text{m-XylNO}_2\text{CH}_3]^+(2\text{HF})$ B3LYP/6-311g++(3df,3pd)
d(N=O)	1.193(9)	1.192
d(N-O)	1.326(11)	1.338
d(C-N)	1.443(12)	1.413
d(O-C)	1.456(13)	1.457
$\angle(\text{O-N=O})$	120.9(8)	119.5
$\angle(\text{C-N-O})$	114.9(6)	115.1
$\angle(\text{C-N=O})$	124.2(8)	125.3
$\angle(\text{N-O-C})$	113.5(6)	114.3
$\angle(\text{C}_9\text{-O}_1\text{-N}_1\text{-O}_2)$	-7.0(10)	178.3
$\angle(\text{O}_1\text{-N}_1\text{-C}_2\text{-C}_2)$	152.1(7)	154.1
$\angle(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-N}_1\text{-O}_1)$	-29.4(10)	-26.1

Abstände in Å und Winkel \angle in °.

Tabelle 2.18:]

Kristalldaten von $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$	
Formeleinheit	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{F}_6\text{NO}_2\text{Sb}$
M_r	401.95
Kristallgröße, cm^3	$0.15 \times 0.13 \times 0.1$
Kristallsystem	P21/c
Raumgruppe	moniklin
a , Å	12.5657(16)
b , Å	11.0834(11)
c , Å	9.5588(12)
α , °	90.0
β , °	95.767(12)
γ , °	90.0
V , Å ³	1324(3)
Z	4
D_{calcd} , cm^3	2.016
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, cm^{-1}	2.152
$F(000)$, e	766
$T[\text{K}]$	100
hkl Bereich	$-15 \leq h \leq +15; -13 \leq k \leq +13; -11 \leq l \leq +11$
Refl. gemessen	10218
Refl. eindeutig	2580
R_{int}	0.0447
Param. verfeinert	230
$R(F)/wR(F^2)^a$ (alle Reflexe)	0.0749/ 0.1247
Gewichtungsschema ^b	0.0/11.5999
GoF (F^2) ^c	1.329
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), e Å ³	1.864/ -1.260
Gerätetyp	Oxford XCalibur
Lösung, Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97 ^[83,84]

^{a)} $R_1 = \Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0|$; ^{b)} $wR_2 = [\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_0^2)]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$;

^{c)} $\text{GoF} = \Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/(n - p)^{1/2}$

2.5.4 Fazit

Die Methylierung von 2-Nitroxylol gelingt sowohl mit $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ als auch mit $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{SbF}_6^-$. Die erhaltenen Verbindungen $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{m-XylNO}_2\text{Me}]^+\text{SbF}_6^-$ wurden schwingungsspektroskopisch, NMR-spektroskopisch im Falle

des Hexafluoridoarsenates und im Falle des Hexafluoridoantimonates röntgenographisch charakterisiert. Die quantenchemischen Rechnungen, die zusätzlich durchgeführt wurden, stehen in gutem Einklang mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen. Die Kristallstruktur weist große strukturelle Ähnlichkeiten zu den *O*-methylierten Nitrotoluolen auf. Der Einfluss der Methylgruppen ist auch im Falle des 2*m*-Nitroxylols von untergeordneter Rolle.

2.5.5 Darstellung

[*m*-XylNO₂Me]⁺AsF₆⁻

In einen FEP-Reaktor wird bei –196 °C AsF₅ (1.50 mmol, 255 mg) kondensiert. Zu dieser Lewissäure wird SO₂ kondensiert (2 g) und für 3 min auf –45 °C erwärmt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf –196 °C wird CH₃F (1.50 mmol, 92 mg) kondensiert und die Lösung für 3 min auf –45 °C erwärmt. Hierbei entsteht eine hellgelbe Lösung. Im Stickstoffgegenstrom wird mittels einer Spritze 2*m*-Nitroxylol (1.50 mmol, 225.2 mg, 0.27 mL) zu dem Methylierungsreagenz gegeben und anschließend für 10 min auf –45 °C erwärmt, wodurch eine hellorange Suspension entsteht, die über 2 d bei –45 °C langsam im dynamischen Vakuum von überschüssigem SO₂ befreit wird. Man erhält quantitativ ein oranges feineskristallines, hydrolyse- und oxidationsempfindliches Pulver, das unterhalb von –25 °C stabil ist.

[m-XylNO₂Me]⁺SbF₆⁻

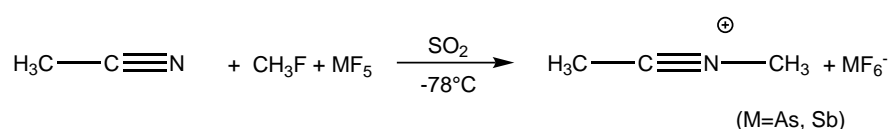
In einen FEP-REaktor wird bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ SbF₅ (1.50 mmol, 330 mg) vorgelegt. Zu dieser Lewisäure SO₂ kondensiert (3.5 g) und für 7 min auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird CH₃F (1.50 mmol, 92 mg) kondensiert und die Lösung für 10 min auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Es entsteht eine klare Lösung, die auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wird. Im Stickstoffgegenstrom wird mit einer Spritze 2*m*-Nitroxylol (1.50 mmol, 225.2 mg, 0.27 mL) zu dem Methylierungsreagenz gegeben und anschließend für 25 min auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, wodurch eine orange Suspension entsteht die innerhalb vom 2 d bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam im dynamischen Vakuum von überschüssigem SO₂ befreit wird. Man erhält quantitativ ein oranges fein kristallines, hydrolyse- und luftempfindliches Pulver, das unterhalb von $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil ist.

2.6 Methyliertes Acetonitril

Im Folgenden wird die Darstellung und Charakterisierung von methyliertem Acetonitril diskutiert. Die Verbindung [CH₃CNCH₃]⁺MF₆⁻ (M=As, Sb) wurde erstmals von KLAGES und MEERWEIN 1955 synthetisiert. Sie konnte jedoch nicht isoliert werden.^[97-99] GORDON und TURRELL gelang es schließlich IR-Spektren von [CH₃CNCH₃]⁺MF₆⁻ (M=As,Sb) zu veröffentlichen.^[100] OLAH veröffentlichte 1968 weitere IR-spektroskopische und NMR-spektroskopische Daten.^[101]

2.6.1 Synthese

Die Synthese von $[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) erfolgte nach den Literatur^[20] bekannten Vorschriften, aus SO_2 , CH_3F und AsF_5 , wie in Abbildung 2 dargestellt.



Man erhält sowohl das Hexafluoridoantimonat als auch das -arsenat als einen farblosen, leicht gelblichen Feststoff, der hydrolyse- und oxidationsempfindlich ist.

2.6.2 Charakterisierung

Schwingungsspektroskopie

In Tabelle 2.19 sind die gemessenen Raman- und IR-Schwingungsfrequenzen aufgeführt und um quantenchemisch berechnete Frequenzen ergänzt. Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte unter Zuhilfenahme der berechneten Schwingungsfrequenzen, dem Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen des Edukts, durch den Vergleich mit dem isoelektronischen 2-Butin und den bekannten IR-Spektroskopischen Daten.^[100,101]

Von den drei Streckschwingungen die eine Methylgruppe besitzt, sind im $\text{CH}_3\text{CNCH}_3^+$ -Kation sowohl die beiden antisymmetrischen Valenzschwingungen als auch die symmetrische Streckschwingung beobachtet-

bar. 3100 cm^{-1} , 3052 cm^{-1} , 2952 cm^{-1} (RA) und 3048 cm^{-1} (IR) im AsF_6^- -Salz bzw. 3092 cm^{-1} , 3056 cm^{-1} , 2954 cm^{-1} (RA) und 3053 cm^{-1} (IR) im SbF_6^- -Salz für die Methylgruppe am Kohlenstoff der Nitrilfunktion. Bei 3020 cm^{-1} , 2999 cm^{-1} , 2977 cm^{-1} (RA) und 3018 cm^{-1} , 2975 cm^{-1} im AsF_6^- -Salz bzw. 3019 cm^{-1} , 2996 cm^{-1} , 2972 cm^{-1} (RA) und 3016 cm^{-1} im SbF_6^- -Salz für die am Stickstoffgebundene Methylgruppe. Die Schwingungsfrequenzen, die von GORDON und TURRELL gemessen wurden, liegen bei etwas niedrigeren Wellenzahlen als im vorliegenden Fall. Diese Unterschiede liegen wahrscheinlich in den unterschiedlichen charakterisierten Verbindungen. Im Falle von GORDON und TURRELL wurde bei Raumtemperatur die Verbindung als SbCl_6^- charakterisiert, im vorliegenden Fall jedoch als AsF_6^- - bzw. SbF_6^- -Salz bei tiefen Temperaturen. Die $\nu(\text{C-C})$ Schwingung ist bei 705 cm^{-1} (RA), 699 cm^{-1} (IR) im AsF_6^- -Salz bzw. bei 704 cm^{-1} (RA), 701 cm^{-1} (IR) im SbF_6^- -Salz detektierbar, diese Schwingung liegt im gleichen Frequenzbereich wie sie auch für das Edukt Acetonitril typisch ist.^[102,103] Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung wird detektiert bei 2428 cm^{-1} (RA) bzw. 2423 cm^{-1} (IR) im AsF_6^- -Salz bzw. bei 2427 cm^{-1} (RA) bzw. 2421 cm^{-1} (IR) im SbF_6^- -Salz. Diese Schwingungsfrequenz liegt im Vergleich zum Edukt um ca. 180 cm^{-1} blauverschoben vor.^[102,104] Diese Verschiebung der Schwingungsfrequenz deutet auf die veränderte chemische Umgebung, bzw. veränderten Kraftkonstanten im Molekül hin, die in dem Molekül $\text{CH}_3\text{CNCH}_3^+$, im Vergleich zum Edukt vorliegen.^[100] Die Streckschwingung der (N-C) -Bindung wird bei 1003 cm^{-1} (RA) im AsF_6^- -Salz und bei 1001 cm^{-1} (RA) im SbF_6^- -Salz registriert. Ein weiterer Hinweis für die Methylierung ist die Gerüstschwingung $\tau(\text{C-C-N-C})$, die von GORDON und TURRELL

voraus gesagt wurde, aber mit damaligen Methoden nicht detektierbar gewesen ist.^[100] Diese Schwingung ist bei 402 cm^{-1} (RA) und 406 cm^{-1} (IR) im AsF_6^- -Salz und bei 403 cm^{-1} (RA) und 406 cm^{-1} im SbF_6^- -Salz zu detektieren und wird von den quantenchemischen Berechnungen bei 430 cm^{-1} vorhergesagt. Für die Anionen erwartet man bei idealer oktaedrischer Symmetrie zwei IR-aktive und drei Raman-aktive Schwingungen. Dadurch läßt sich vermuten, dass es sich bei dem SbF_6^- -Anion um einen Oktaeder mit O_h -Symmetrie handelt, da man im IR-Spektrum zwei Banden bei 659 cm^{-1} und 566 cm^{-1} registriert und im Raman-Spektrum drei Linien bei 648 cm^{-1} , 576 cm^{-1} und 289 cm^{-1} sichtbar sind. Im Vergleich hierzu ist die Symmetrie im AsF_6^- -Anion erniedrigt, im Raman-Spektrum detektiert man Linien bei 705 cm^{-1} , 576 cm^{-1} , 406 cm^{-1} und 371 cm^{-1} und im IR-Spektrum sind Banden bei 699 cm^{-1} , 671 cm^{-1} , 406 cm^{-1} , 397 cm^{-1} und 375 cm^{-1} zu beobachten. Die experimentell erhaltenen Daten stehen in Einklang mit den bereits von GORDON und TURRELL gemessenen Werten. Die quantenchemisch berechneten Daten stehen ebenfalls in Einklang mit den experimentell erhaltenen Daten.

Tabelle: 2.19: Gemessene und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für die Verbindungen $[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+\text{SbF}_6^-$

$[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+(\text{2HF})$		$[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+\text{AsF}_6^-$		$[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+\text{SbF}_6^-$		$[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+$	Zuordnung
calc (Raman/IR)		Raman	IR	Raman	IR	IR Lit. [100]	
3154 (18/100)		3100 (4)		3092 (9)			$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3153 (18/1)		3052 (7)	3048 (vw)	3056 (5)	3053 (vw)		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3132 (19/7)		3020 (11)	3018 (w)	3019 (9)	3016 (w)		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3126 (17/4)		2999 (29)		2996 (26)		2988 (vs)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3064 (74/1)		2977 (43)	2975 (vw)	2972 (39)		2955 (s)	$\nu(\text{CH}_3)$
3048 (72/8)		2952 (100)	2948 (w)	2954 (100)	2950 (w)	2919 (vs)	$\nu(\text{CH}_3)$
2489 (69/46)		2428 (60)	2423 (m)	2427 (58)	2421 (m)		$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
		2351 (16)	2346 (m)	2347 (15)	2347 (m)		*1
1475 (2/6)							$\delta(\text{CH}_3)$
1474 (8/1)						1421 (m)	$\delta(\text{CH}_3)$
1448 (2/6)		1449 (7)	1437 (w)	1451 (7)	1444 (w)		$\delta(\text{CH}_3)$
1443 (2/5)							$\delta(\text{CH}_3)$
1439 (6/13)							$\delta(\text{CH}_3)$
1396 (5/4)							$\delta(\text{CH}_3)$
		1409 (12)	1404 (w)	1411 (10)	1407 (w)	1400 (m)	$\delta(\text{CH}_3)$
		1354 (20)	1357 (m)	1360 (20)	1358 (m)	1383 (m)	$\delta(\text{CH}_3)$
		1320 (36)	1319 (vw)	1321 (33)	1318 (vw)	1343 (vs)	$\delta(\text{CH}_3)$
			1126 (vw)			1122 (w)	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1147 (0/0)		1097 (4)	1095 (w)	1099 (3)	1097 (w)	1090 (s)	$\rho(\text{N}-\text{CH}_3)$
1145 (0/0)							$\delta(\text{CH}_3)$
1050 (1/3)		1027 (2)	1025 (m)	1029 (2)	1027 (m)	1020 (vs)	$\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$
1045 (5/6)		1003 (29)		1001 (33)			$\nu(\text{C}-\text{C})$
713 (1/2)		705 (16)	699 (vs)	704 (17)	701 (vs)	702 (m)	$\nu(\text{C}-\text{C})$
430 (0/1)						(380)	$\tau(\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C})^*2$
430 (1/1)		402 (8)	406 (s)	403 (10)	406 (m)		$\tau(\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C})$
		682 (77)	671 (s)	648 (55)	659 (vs)		{AsF ₆ ⁻ bzw. SbF ₆ ⁻ }
		406 (4)	397 (vs)	576 (11)	566 (vw)		
		371 (33)	375 (s)	289 (4)			

Berechnet mit B3LYP/6-311g++(3df,3pd), unskalierte berechnete Frequenzen, IR-Intensität in km mol^{-1} , Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4 \mu^{-1}$ bzw. relativ in % bei gemessenen Frequenzen. (*1 Schwingungsfrequenz von MeCN, *2 von GORDON und TURRELL vorhergesagt^[100])

Quantenchemische Rechnungen

Das Kation $[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+$ wurde quantenchemisch auf B3LYP/6-311g++(3df,3pd) Niveau berechnet. Die Geometrieoptimierung des Kations erfolgte mit zwei addierten HF Molekülen, um besser am Festkörper angepasste Schwingungsfrequenzen berechnen zu können, wie im Kapitel 2 erklärt. Die quantenchemisch berechnete Struktur ist in Abbildung 2.32 dargestellt. Die berechneten Frequenzen und auch die berechneten Strukturparameter lassen sich gut den gemessenen Werten zuordnen. Typischerweise werden die C-H Valenzschwingungen mit dieser Methode und gewähltem Basis-Satz geringfügig überschätzt.^[36]

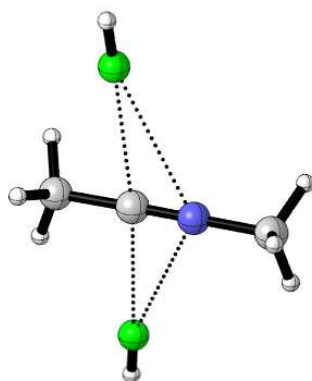


Abbildung 2.32: Berechnete Struktur von $[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+(2\text{HF})$ auf B3LYP/6-311g++(3df,3pd) Niveau.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindung $[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ konnte kristallisiert werden, wies jedoch reproduzierbar eine Fehlordnung und Überstruktur auf, die eine eindeutige Lösung nicht ermöglichte.^[105] Die Lösung der Kristallstruktur war aus mehreren Gründen nicht eindeutig möglich. Ein Hauptproblem neben der Fehlordnung in der gemessenen Einkristallröntgenstruktur ist die fehlende Unterscheidbarkeit von Kohlenstoff und Stickstoff in dieser Verbindung. Durch diese Ähnlichkeit läßt sich die Orientierung des Kations nicht eindeutig bestimmen ($[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+$ bzw. $[\text{CH}_3\text{NCCH}_3]^+$). Diese strukturelle Ähnlichkeit in Kombination mit einem hochsymmetrischen Anion SbF_6^- erschwert die Lösung der Kristallstruktur zusätzlich. Die berechnete Struktur des Kations steht aber mit den zu erwartenden geometrischen Parametern im Einklang.

In Tabelle 2.20 sind die berechneten Bindungslängen und -winkel von $[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+(2\text{HF})$ aufgeführt und Literaturwerten für 2-Butin(2HCl) diesen gegenübergestellt.^[106,107] Der Vergleich mit dem isoelektronischen 2-Butin wurde herangezogen um die berechnete Struktur zu verifizieren. Im Vergleich zum 2-Butin sind die Bindungslängen der Methylgruppen im $[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+$ deutlich verkürzt. Der berechnete Abstand $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ ist im $[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+$ mit 1.438 \AA um 0.26 \AA kürzer als im 2-Butin. Der Abstand $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ ist mit 1.427 \AA sogar um 0.37 \AA kürzer als im 2-Butin die äquivalente Bindung zum Ethin. Diese Verkürzung der beiden Bindungen wird durch die positive Ladung am Stickstoff verursacht. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslänge ist mit 1.194 \AA etwas länger als die

isoelektronische $\text{C}\equiv\text{N}^+$ -Bindung die eine berechnete Länge von 1.138 Å besitzt. Beide Moleküle sind linear.

Tabelle 2.20: Quantenchemisch berechnete Bindungslängen und Winkel für $[\text{MeCNMe}]^+(2\text{HF})$ und im Vergleich hierzu Bindungslängen und Winkel des isoelektronischen Moleküls 2-Butin.^[106,107]

	$[\text{MeCNMe}]^+(2\text{HF})$ B3LYP/6-311g++(3df,3pd)	$\text{MeC}\equiv\text{CMe}(2\text{HCl})$ Lit.
d(C–C)	1.438	1.464
d(C \equiv N)/d(C \equiv C)	1.138	1.194
d(N–C)	1.427	
$\angle(\text{C}–\text{C}\equiv\text{N})$	179.4	179.3
$\angle(\text{C}–\text{N}\equiv\text{C})$	179.5	179.3

Abstände in Å und Winkel \angle in °.

2.6.3 Fazit

Die Synthese von methyliertem Acetonitril gelingt sowohl mit $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ als auch $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{SbF}_6^-$. Die erhaltenen Salze wurden IR- und Raman-spektroskopisch untersucht. Die Verbindung $[\text{MeCNMe}]^+\text{SbF}_6^-$ konnte in kristalliner Form erhalten werden, jedoch war die Güte der Kristalle reproduzierbar fehlgeordnet, sodass eine eindeutige Lösung der Struktur nicht möglich war. Zusätzlich wurden quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/6-311g++ (3df,3pd) Niveau durchgeführt um sowohl die spektroskopischen als auch die röntgenographischen Ergebnisse zu untermauern. Die in der Literatur bekannten Werte des Kations konnten bestätigt werden und um bisher lediglich vorausgesagte $\tau(\text{C}–\text{C}–\text{N}–\text{C})$ Schwingungsfrequenzen

ergänzt werden.^[100] Die quantenchemisch berechnete Struktur wurde mit dem isoelektronischen 2-Butin verglichen und weist eine analoge, lineare Geometrie auf.

2.6.4 Darstellung

$[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+\text{AsF}_6^-$

ZUR Darstellung des $[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ wird zunächst CH_3F (1.0 mmol, 34 mg) in einen FEP-Reaktor bei -196°C kondensiert. Anschließend wird SO_2 in ca. 50-fachem Überschuß hinzu kondensiert. Dieses Gemisch wird für 3 min auf -30°C erwärmt. Die entstehende klare Lösung wird auf -196°C gekühlt und es wird AsF_5 (1.0 mmol, 169 mg) kondensiert. Dieses Gemisch wird für 10 min auf -30°C erwärmt und zur Reaktion gebracht. Es entsteht eine schwach gelbe Lösung. Diese Lösung wird auf -196°C gekühlt und CH_3CN (1.0 mmol, 41.5 mg) mit einer Spritze im Stickstoffgegenstrom zur gefrorenen Lösung gegeben. Die Lösung wird nach Auftauen bei -78°C zur Reaktion gebracht und danach im dynamischen Vakuum über einen Zeitraum von 2 d vom Lösemittel befreit. Man erhält eine farblose, kristalline Substanz die unterhalb -15°C beständig ist.

$[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+\text{SbF}_6^-$

DIE Darstellung des $[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+\text{SbF}_6^-$ erfolgt, in dem SbF_5 (1 mmol, 433 mg) in einen auf -196°C gekühlten FEP-Reaktor

2 Methylierungsreaktionen an ausgewählten Molekülen

kondensiert wird. Hierzu wird SO_2 in ca. 100-fachem Überschuß kondensiert. Dieses Gemisch wird für 5 min auf -10°C erwärmt. Die entstehende klare Lösung wird auf -196°C gekühlt und es wird CH_3F (1.0 mmol, 34 mg) kondensiert. Dieses Gemisch wird für 15 min auf -10°C erwärmt und zur Reaktion gebracht. Es entsteht eine gelbe Lösung, die auf -196°C gekühlt wird. CH_3CN (1.0 mmol, 41.5 mg) wird mit einer Spritze im Stickstoffgegenstrom zur gefrorenen Lösung gegeben. Nach Auftauen wird die Lösung bei -78°C zur Reaktion gebracht und anschließend im dynamischen Vakuum über einen Zeitraum von 2 d vom Lösemittel befreit. Man erhält eine farblose, kristalline Substanz die unterhalb -21°C stabil ist.

3 Versuche zur Darstellung von Fluormethylierungsreagenzien

Fluormethylierungsreagenzien sind in der modernen Chemie ein sehr wichtiges Werkzeug. Ihr Einsatz erstreckt sich von der organischen Chemie bis zur Pharmazie.^[108] Unter den 30 umsatzstärksten Medikamenten (Verkauf in den USA 2010) z. B. befinden sich acht Verbindungen die mindestens ein Fluoratom enthalten, was das große Potential von fluorierten Verbindungen verdeutlicht.^[109] Selektives Einführen einer Fluormethylgruppe ist eine zentrale Herausforderung im Drugdesign, um die chemischen und auch biokaktiven Eigenschaften von Substanzen zu verändern.^[110,111] Einige Methoden, Fluoratome in Verbindungen einzuführen um die chemischen Eigenschaften zu ändern sind seit langem bekannt und etabliert,^[91] jedoch ist die Selektivität der Fluorierungsreaktionen oftmals sehr gering und eine Reaktionskontrolle schwierig. Es gibt einige kommerziell verwendete Fluorierungsreagenzien wie Selectfluor®, Tetrabutylammoniumbifluorid oder Diethylamminoschwefeltrifluorid (DAST) oder Bromfluormethan, die diese Eigenschaften der Selektivität und Handhabbarkeit bereits erfüllen. Jedoch handelt es sich bei all diesen Substanzen um speziell einsetzbare Substanzen, für bestimmte Reaktionen. Umso

mehr besteht ein großes Interesse für die Wissenschaft und auch die Wirtschaft, weitere Fluorierungsreagenzien, bzw. Fluormethylierungsreagenzien zu entwickeln. Durch die Verwendung von Fluormethylierungsreagenzien im Gegensatz zu Fluorierungsmitteln, lässt sich Fluor selektiver als CH_2F -Gruppe bei milderer Bedingungen einführen, als durch direkte Einführung eines Fluoratoms. In der Synthese pharmazeutischer Wirkstoffe ist die Einführung einer Fluormethylgruppe oftmals von entscheidendem Vorteil, da CH_2F -Gruppen einfacher einzuführen sind und eine größere Vielzahl von funktionellen Gruppen im Zielmolekül tolerieren.^[112]

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus Experimenten vorgestellt, die auf dem Wege neue potentielle Fluormethylierungsreagenzien zu synthetisieren, entstanden sind.

3.1 Silbersalz der Fluorsulfonsäure

Das Silbersalz der Fluorsulfonsäure wurde als Vorstufe für eine Hunsdiecker-Reaktion synthetisiert und charakterisiert.^[113]

3.1.1 Einleitung

Das Anion SO_3F^- bzw. das Salz AgSO_3F ist in der Literatur bekannt. Jedoch wurden bisher nur wenige spektroskopische Untersuchungen an diesen Verbindungen durchgeführt.^[90,114–116] Das Fluorsulfatanion SO_3F^- ist eines der ersten bekannten schwach koordinierenden

Anionen, welches sowohl in der organischen als auch in der anorganischen Chemie, wegen seiner bemerkenswerten Hydrolysestabilität eingesetzt wurde.^[117]

HAYEK *et al.* beschrieb 1956 eine Synthese zur Darstellung von AgSO_3F , ausgehend von Silbercyanid (AgCN) und Fluorsulfonsäure (HSO_3F) in Acetonitril. Der Autor beschrieb AgSO_3F als farblose Kristalle, die Acetonitril eingeschlossen haben.^[118] GROCHALA *et al.* veröffentlichte 2012 eine Studie über AgSO_3F dargestellt aus Silberfluorid (AgF) und Fluorsulfonsäure (HSO_3F), jedoch blieb eine Kristallstruktur Untersuchung aus.^[119]

3.1.2 Darstellung

Das Silbersalz der Fluorsulfonsäure läßt sich quantitativ aus Fluorsulfonsäure und Silbercyanid in Acetonitril quantitativ nach der unten stehender Gleichung darstellen, wie von Hayek in der Literatur beschrieben.^[118]



3.1.3 Charakterisierung

NMR-Spektroskopie

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden in CDCl_3 durchgeführt. In der Literatur sind, trotz der häufigen Verwendung

dieses Anions, nur wenige Beispiele für NMR-Spektroskopische Untersuchungen von SO_3F^- bekannt.^[120] Im ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$ wurde ein Singulett bei 24.5 ppm detektiert. Im Vergleich zum Edukt HSO_3F (43.5 ppm) ist hier eine Verschiebung ins Hochfeld um ca. 19 ppm zu messen. Die Acetonitril-Protonen sind im für CH_3CN Bereich zu finden.^[65]

Raman-Spektroskopie

Das Salz $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$ wurde Raman-Spektroskopisch untersucht. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgt durch Vergleich mit den Schwingungsspektren der Edukte CH_3CN und HSO_3F .^[120,121] Die im Raman-Spektrum detektierten Schwingungen sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Die Raman-Schwingungen des Salzes bleiben von der Salzbildung unbeeinflusst und stimmen mit den literaturbekannten Schwingungsfrequenzen für HSO_3F und CH_3CN überein.

Tabelle 3.1: Gemessene Schwingungsfrequenzen $[\text{cm}^{-1}]$ von $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$

$[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$	
Raman	Zuordnung
3010(16)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3000(3)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2942(100)	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2282(42)	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1370(26)	$\delta(\text{CH}_3)$
1319(8)	$\nu(\text{SO})$
1070(53)	$\nu(\text{SO})$
936(23)	$\delta(\text{CH}_3)$
854(10)	$\nu(\text{SF})$
743(15)	$\nu(\text{SO})$
586(9)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
387(25)	$\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$
Raman-Aktivität relativ in %.	

Einkristallröntgenstrukturanalyse

Das $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$ wurde aus Acetonitril umkristallisiert um für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten.

Das Silbersalz der Fluorsulfonsäure $\text{AgSO}_3\text{F} \cdot 4 \text{ MeCN}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna21* mit zwölf Formeleinheiten in der Einheitszelle. Eine Darstellung der asymmetrischen Einheit ist in Abbildung 3.1 zu finden. Die Tabelle 3.4 enthält ausgewählte Geometrieparameter. Die asymmetrische Einheit des Silbersalzes besteht aus drei symmetrieunabhängigen $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4^+$ Kationen und drei SO_3F^- Anionen. Die S–F-Bindungen besitzen eine Länge von S1–F1 Å, S2–F1 Å und S3–F1 Å. Die S–O-Abstände liegen in einem Bereich von 1.4113(5) Å bis 1.435(7) Å. Bemerkenswert in dieser Struktur ist die kristallographisch eindeutige Unterscheidbarkeit der S–F und S–O Bindungen, da keinerlei Fehlordnung im Anion vorliegt. Für gewöhnlich ist die Unterscheidbarkeit der O und F Atome, wegen der ähnlichen Elektronendichten relativ schwierig.^[122] Die gemessenen Werte liegen im gleichen Bereich wie für, in der Literatur bekannte Fluorsulfonat-Anionen.^[117,119,123,124] Die Fluorsulfonatanionen weisen die zu erwartete tetraedrische Geometrie auf. In Tabelle 3.2 sind ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen aufgeführt.

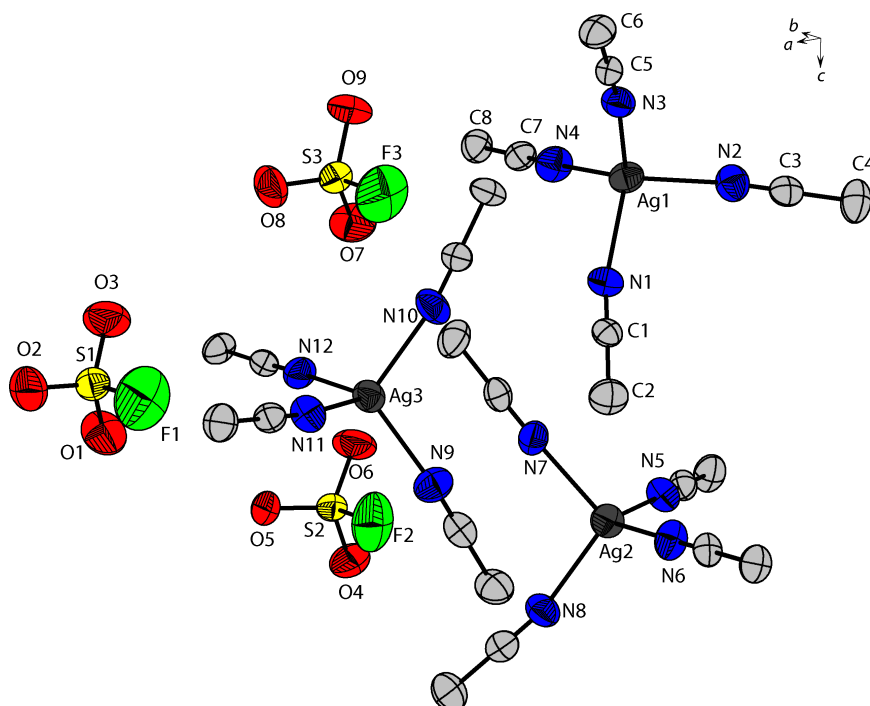


Abbildung 3.1: Ansicht der Kristallstruktur von $\text{AgSO}_3\text{F} \cdot 4 \text{ MeCN}$, mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide.

Die Ag-Ionen sind verzerrt tetraedisch von vier Acetonitrilmolekülen umgeben, mit Ag–N-Abständen in einem Bereich von 2.238(6) Å - 2.313(5) Å. In der Literatur sind nur wenige Erwähnungen über dieses Kation zu finden.^[125–131] Die Geometrieparameter der Struktur sind vergleichbar mit den Bindungsverhältnissen des in der Literatur bekannten, isostrukturellen Komplexes $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{ClO}_4]^-$.^[125] Im Vergleich zu dieser Verbindung, dessen Anionen T_d -Symmetrie besitzen und keine Orientierung unterscheidbar ist, sind im $\text{AgSO}_3\text{F} \cdot 4 \text{ MeCN}$ alle drei Anionen gleich ausgerichtet und bilden einen $\text{N} \cdots \text{F}$ -Kontakt aus, wie in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Bindungslängen und Winkel der C–C-Bindung und der $\text{C} \equiv \text{N}$ -Bindung, in den vier koordinierenden

Acetonitril Molekülen bleiben von der Koordination an das Silberion unbeeinflusst.

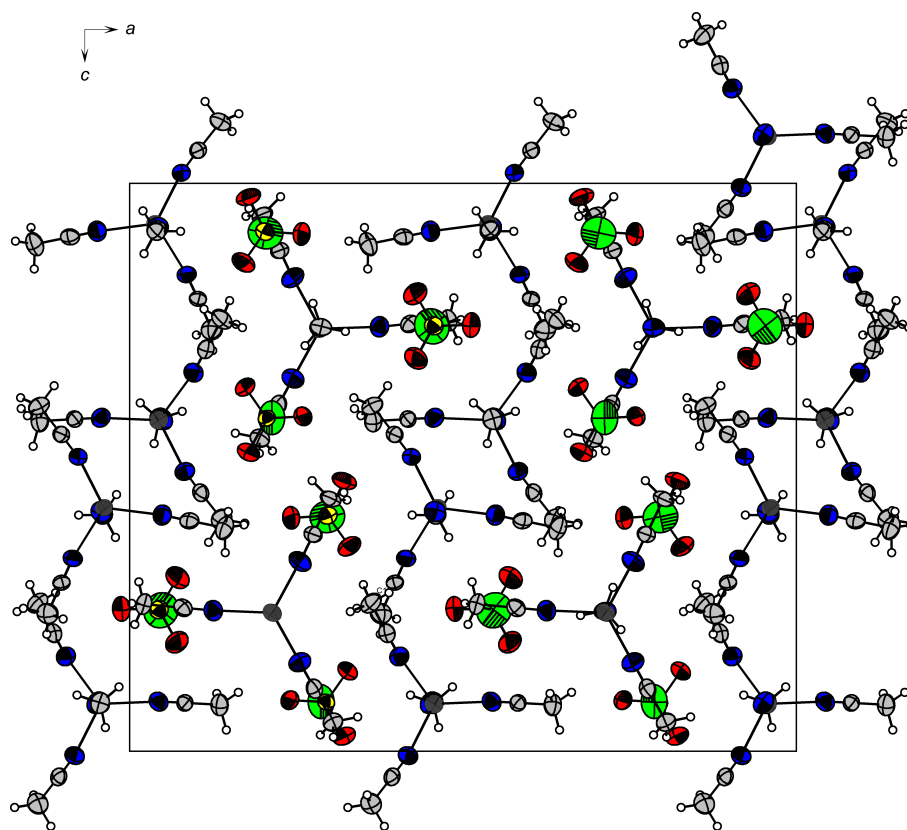


Abbildung 3.2: $\text{AgSO}_3\text{F} \cdot 4 \text{MeCN}$ parallel zur *b*-Achse.

Abbildung 3.2 zeigt einen Ausschnitt der Struktur entlang der *b*-Achse. Die Verbindung bildet eine Schichtstruktur aus, in der die SO_3F -Anionen über den $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen des Kations in der nächsten Schicht stehen. Die Schichten entstehen durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen des Acetonitrils und den Sauerstoffatomen des Anions. Ausgewählte Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

3 Versuche zur Darstellung von Fluormethylierungsreagenzien

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im $\text{AgSO}_3\text{F} \cdot 4\text{MeCN}$

F1-S1	1.500(4) Å	F2-S2	1.560(2) Å	F3-S3	1.576(4) Å
O1-S1	1.429(3) Å	O4-S2	1.429(3) Å	O7-S3	1.432(3) Å
O2-S1	1.424(5) Å	O5-S2	1.413(4) Å	O8-S3	1.409(2) Å
O3-S1	1.417(3) Å	O6-S2	1.413(2) Å	O9-S3	1.435(4) Å
Ag1-N1	2.313(3) Å	Ag2-N5	2.284(2) Å	Ag3-N9	2.242(4) Å
Ag1-N1	2.281(4) Å	Ag2-N6	2.239(3) Å	Ag3-N10	2.263(2) Å
Ag1-N1	2.271(2) Å	Ag2-N7	2.306(4) Å	Ag3-N11	2.280(3) Å
Ag1-N1	2.248(4) Å	Ag2-N8	2.284(2) Å	Ag3-N12	2.255(4) Å
O1-S1-F1	106.2(1)°	N1-Ag1-N2	108.6(3)°	N5-Ag2-N6	115.3(2)°
O2-S1-F1	107.1(2)°	N1-Ag1-N3	104.6(1)°	N5-Ag2-N7	110.3(4)°
O3-S1-F1	106.5(2)°	N1-Ag1-N4	105.6(3)°	N5-Ag2-N8	105.9(3)°
O1-S1-O2	112.4(4)°	N2-Ag1-N3	110.7(1)°	N7-Ag2-N8	104.7(2)°
O4-S2-F2	103.3(2)°	O7-S3-F3	105.7(3)°	N9-Ag3-N10	109.6(3)°
O5-S2-F2	103.4(1)°	O8-S3-F3	106.4(2)°	N9-Ag3-N11	109.1(2)°
O6-S2-F2	104.5(3)°	O9-S3-F3	104.8(1)°	N9-Ag3-N12	113.6(2)°
O4-S2-O5	112.4(4)°	O7-S3-O8	113.0(3)°	N10-Ag3-N11	106.7(5)°

Tabelle 3.3: Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (d) Å und Winkel (α) ° in der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$

D-H... A	d(D-H)	d(H... A)	d(D-H... A)	$\alpha(\text{D-H... A})$
O7... H8C	0.96(5)	2.58(6)	3.39(3)	141(6)
O6... H14C	0.95(5)	2.70(5)	3.37(5)	127(5)
O8... H16C	0.96(4)	2.33(5)	3.24(3)	150(6)

Tabelle 3.4: Kristalldaten von $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$

Formeleinheit	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{AgFN}_4\text{O}_3\text{S}$
M_r	371.16
Kristallgröße, cm^3	$0.3 \times 0.15 \times 0.1$
Kristallsystem	<i>Pna</i> 21
Raumgruppe	orthorhombisch
a , Å	24.383(24)
b , Å	8.632(11)
c , Å	20.755(17)
α , °	90.0
β , °	90.0
γ , °	90.0
V , Å ³	4368(6)
Z	12
D_{calcd} , cm^3	1.693
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, cm^{-1}	1.544
$F(000)$, e	2208
$T[\text{K}]$	100(2)
hkl Bereich	$-30 \leq h \leq +29; -10 \leq k \leq +9; -21 \leq l \leq +25$
Refl. gemessen	18049
Refl. eindeutig	7694
R_{int}	0.0583
Param. verfeinert	489
$R(F)/wR(F^2)^a$ (alle Reflexe)	0.0577/0.0920
Gewichtungsschema ^b	0.0279/0.0
GoF (F^2) ^c	1.027
$\delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), e Å ³	0.687/-0.565
Gerätetyp	Oxford XCalibur
Lösung, Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97 ^[84,132]

^a) $R_1 = \Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0|$; ^b) $wR_2 = [\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_0^2)]]^{1/2}$; $w = [o(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$;

^c) $\text{GoF} = \Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/(n - p)^{1/2}$

3.1.4 Fazit

Die bislang noch nicht charakterisierte Kristallstruktur von $\text{AgSO}_3\text{F} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ konnte in dieser Arbeit vorgestellt werden. Die Vermutung, die HAYEK *et al.* bereits 1954 hatte, dass die Verbindung vier Moleküle Acetonitril enthält, kann somit bestätigt werden. Das

$\text{AgSO}_3\text{F} \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ kristallisiert isostrukturell zum $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+ \text{ClO}_4^-$.^[133]

Darüber hinaus konnten die ^{19}F -NMR chemischen Verschiebungen des SO_3F^- Anions mit HSO_3F verglichen werden.

Als Folgereaktion sollte das Salz mit Iodfluormethan bzw. Bromfluormethan in einer Hunsdiecker Reaktion zu einem $\text{CH}_2\text{FSO}_3\text{F}$ umgesetzt werden.^[91] Dieser Schritt gelingt jedoch nur bedingt. In verdünnter Lösung war es möglich, die entsprechende Verbindung NMR spektroskopisch nachzuweisen, aber alle Versuche die Substanz zu isolieren schlugen fehl und wurden nicht weiter verfolgt.

3.1.5 Darstellung von —

Frisch gefälltes Silbercyanid (10 mmol, 1.34 g) wird in Acetonitril (50 mL) aufgelöst und für 10 min gerührt. Anschließend wird Fluorsulfonsäure HSO_3F (10 mmol, 1.00 g) langsam zugetropft und anschließend die Lösung für 8 h bei 95 °C Rückfluß gekocht. Die farblosen Kristalle verwittern sehr leicht.

3.2 Darstellung und Charakterisierung des Adduktes

AsF_5 mit Methanal

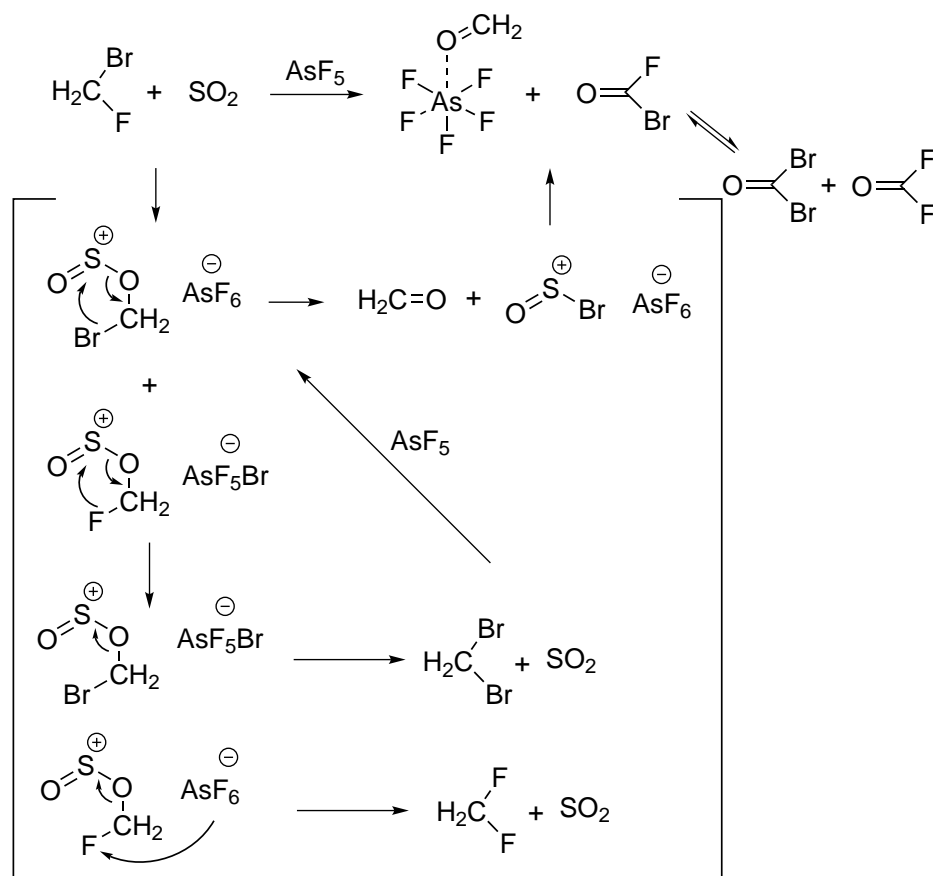
3.2.1 Einleitung

Arsenpentafluorid ist eine sehr vielseitige Verbindung, mit vielen Einsatzmöglichkeiten. In der Literatur steht meist der LEWIS-saure Charakter von AsF_5 im Vordergrund.^[67] Die Eigenschaft, eine

der stärksten LEWIS-Säuren zu sein, wird durch die sehr hohe Fluorid-Ionen-Affinität hervorgerufen, die in AsF_5 , neben SbF_5 am höchsten von allen bekannten binären Fluoriden ist.^[91,134] Die Fluoridionen-Affinität ist z.B. hoch genug um das stabile Salz $[\text{IF}_6]^+[\text{AsF}_6]^-$ aus IF_7 und AsF_5 zu bilden.^[135] Die Lewis-Säure Eigenschaften von Arsenpentafluorid ermöglichen auch Reaktionen wie Bildung von $\text{S}_2\text{N}_2\text{CO}-\text{AsF}_5$ oder $\text{CF}_3\text{SNSO}-\text{AsF}_5$. Arsenpentafluorid ist jedoch auch in der Lage, als Fluorid-Ionen Donor zu fungieren. Wie von KLAPÖTKE *et al.* in der Reaktion von Arsenpentafluorid mit Platin in Gegenwart von Fluor gezeigt werden konnte ($[\text{AsF}_4]^+[\text{PtF}_6]^-$).^[136]

3.2.2 Darstellung

Die Darstellung des $\text{AsF}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ Adduktes erfolgt, durch Umsetzung von Arsenpentafluorid mit Bromfluormethan in SO_2 . Im ersten Schritt der Reaktion wird das CH_2BrF aktiviert in dem man das Bromfluormethan in analoger Weise wie in der Reaktion von Methylfluorid mit Arsenpentafluorid reagieren läßt.^[27] In Schema 3.1 ist der Reaktionsweg der gesamten Reaktion skizziert. Aber im Gegensatz zum $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+ \text{AsF}_6^-$ ist $[\text{CH}_2\text{BrOSO}]^+ \text{AsF}_6^-$ bzw. $[\text{CH}_2\text{FOSO}]^+ \text{AsBrF}_5^-$ nicht stabil. Es bildet sich direkt $\text{CH}_2=\text{O}$ das mit AsF_5 den Komplex $\text{AsF}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ bilden kann. Weitere Produkte dieser Reaktion sind die Thionylhalogenide $\text{O}=\text{SBrF}$ bzw. $\text{O}=\text{SF}_2$.



Schema 3.1: Möglicher Reaktionsweg der Synthese von $\text{AsF}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O}$.

3.2.3 Charakterisierung

NMR-Spektroskopische Untersuchung

Der Reaktionsverlauf wurde mit Hilfe von NMR-Spektroskopie untersucht. Es wird ein Singulett-Signal bei 10.46 ppm im ^1H -NMR-Spektrum detektiert, dass dem $\text{CH}_2=\text{O}$ zuzuordnen ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 216.7 ppm zu detektieren. Diese chemische Verschiebung in den beiden Spektren liegt im üblichen Bereich für Methanal.^[46] Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden zwei Singulett Signale

3 Versuche zur Darstellung von Fluormethylierungsreagenzien

im Verhältnis 1:4 entsprechend der 5 Fluoratome beobachtet. Die vier äquatorialen Fluoratome treten bei -55.2 ppm auf und das axial stehende Fluoratom ist bei -80.7 ppm zu finden. Die NMR Verschiebungen wurden mit Hilfe der GIAO Methode auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd) Niveau, mit dem Programmpaket Gaussian09 berechnet.^[137,138] Die berechneten Werte sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten wie Tabelle 3.5 gegenübergestellt.

Tabelle 3.5: Vergleich gemessene und berechnete NMR-Verschiebungen in ppm.

	^1H	^{13}C	^{19}F
$\text{AsF}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ gemessen	10.46	216.7	-55.2 ; -80.7
$\text{AsF}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ calc.	10.13	220.1	-.40.3; -86.6

In der Reaktionslösung wurde folgende Zusammensetzung festgestellt. Dibrommethan ($^1\text{H} = 5.84$ ppm, $^{13}\text{C} = 29.6$ ppm),^[139] Difluormethan ($^1\text{H} = 6.50$ ppm (t, $^1J_{\text{FH}} = 50.1$ Hz), $^{13}\text{C} = 109.9$ ppm (t, $^1J_{\text{FC}} = 232.9$ Hz), $^{19}\text{F} = 140.3$ ppm) und $\text{O}=\text{SBrF}$ ($^{19}\text{F} = 73.5$ ppm).^[140] Die Anwesenheit von Dibrom- und Difluormethan deutet auf ein Gleichgewicht zwischen diesen Beiden Verbindungen und Bromfluormethan in Gegenwart der LEWIS Säure AsF_5 hin. Nach dem vollständigen Entfernen aller flüchtigen Verbindungen wurde nur noch $\text{AsF}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ im NMR detektiert.

Raman-Spektroskopie

In Tabelle 3.6 sind die Schwingungsfrequenzen aus den Raman-spektroskopischen Untersuchungen zusammengefasst und um quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd) Niveau ergänzt. Die experimentell gemessenen Schwingungsfrequenzen des Adduktes $\text{AsF}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ besitzen eine geringe Intensität. Diese geringe Intensität der Raman Linien ist auch in den theoretisch berechneten Frequenzen zu erkennen, auch dort wurde eine geringe Intensität vorausgesagt. Die quantenchemisch berechneten Frequenzen stimmen befriedigend mit den experimentell erhaltenen Frequenzen überein. Die antisymmetrische bzw. die symmetrische Valenzschwingung der CH_2 Gruppe werden bei 3101 cm^{-1} und 2991 cm^{-1} detektiert und liegen im zu erwartenden Bereich für Methanal.^[58] Die $\text{C}=\text{O}$ -Valenz-Schwingung wird im Raman nicht detektiert. Die quantenchemische Rechnung sagt eine Rotverschiebung der Schwingungsfrequenz um fast 250 cm^{-1} voraus. Diese Verschiebung der Schwingungsfrequenz lässt sich durch die Addukt-Bindung $\text{O} \cdots \text{As}$ erklären. Die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung im Methanal wird zugunsten der Addukt-Bildung geschwächt und erfährt hierdurch die beschriebene Rotverschiebung. Diese theoretische Betrachtung steht im Einklang mit den röntgenographisch erhaltenen Ergebnissen. Die detektierten Schwingungen die den Valenzschwingungen des AsF_5 zuzuordnen sind (724 cm^{-1} , 677 cm^{-1} , 379 cm^{-1}) unterscheiden sich deutlich vom Edukt AsF_5 mit D_{3h} -Symmetrie.

Tabelle 3.6: Gemessene und quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $\text{AsF}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O}$

Raman calc.	Raman	Zuordnung
3140(70)	3101(4)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
3026(148)	2991(25)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1754(4)		$\nu(\text{C}=\text{O})$
1514(9)	1477(7)	$\delta(\text{CH}_2)$
741(4)	724(4)	$\nu(\text{AsF})$
737(3)		$\nu(\text{AsF})$
656(22)	677(8)	$\nu(\text{AsF})$
591(2)	578(100)	$\nu(\text{AsF})$
445(2)		$\delta(\text{CH}_2)$
395(0)	396(6)	Gerüst
373(1)	379(2)	$\nu(\text{AsF})$
337(1)	332(3)	Gerüst
288(2)	303(7)	Gerüst
284(1)		Gerüst
211(1)		Gerüst
196(0)	181(8)	Gerüst

Raman-Aktivität relativ in %.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Das Addukt $\text{H}_2\text{CO} \cdot \text{AsF}_5$ kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Eine Darstellung des Moleküls ist in Abbildung 3.3 wiedergegeben. Ausgewählte Geometrieparameter sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst und den quantenchemisch berechneten Werten gegenübergestellt. Die quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -winkel sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten.

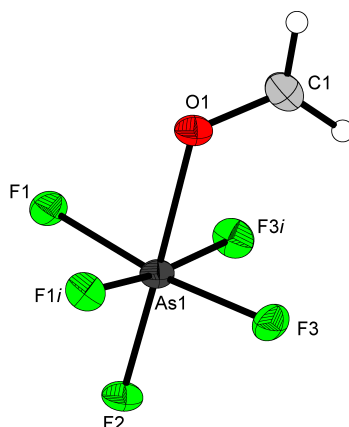


Abbildung 3.3: Ansicht der Molekülstruktur von $\text{H}_2\text{CO} \cdot \text{AsF}_5$. Verwendete Symmetrieoperation, um äquivalente Atome zu erzeugen: $i = x, 0.5 - y, z$

Das Arsenatom ist oktaedrisch, von fünf Fluoratomen und dem Sauerstoff des $\text{CH}_2=\text{O}$ umgeben. Das Molekül besitzt eine Spiegelebene, die durch das CH_2O , das Arsenatom und das Fluoratom F2 in trans-Position zum Sauerstoffatom verläuft (C1-O1-As1-F2 : 180.0°). Die As-F Bindungsabstände sind im Bereich von $1.693(4) \text{ \AA}$ - $1.708(3) \text{ \AA}$. Diese Werte sind geringfügig kürzer als in AsF_6^- -Anionen (z.B. $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]\text{AsF}_6$: 1.718 \AA oder KAsF_6 : 1.719 \AA)^[36,141] aber länger als im AsF_5 1.677 \AA .^[142] Die As-O Bindung hat einen Bindungsabstand von $1.977(5) \text{ \AA}$ und ist im Vergleich zur As-O Bindung im $\text{S}_2\text{N}_2\text{CO} \cdot \text{AsF}_5$ (1.879 \AA) länger.^[143] Die C–O-Bindung im Addukt ($1.216(9) \text{ \AA}$) ist um 21 pm länger als im freien Formaldehyd.^[144]

3 Versuche zur Darstellung von Fluormethylierungsreagenzien

Tabelle 3.7: Experimentell erhaltene Geometrieparameter für $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{AsF}_5$ und berechnete Werte auf B3LYP/6-311g++(3df,3pd) Niveau.

	Bindungslängen Å	
	exp.	berechnet.
As1-O1	1.977(5) Å	2.140 Å
O1-C1	1.216(9) Å	1.215 Å
As-F1	1.699(3) Å	1.734 Å
As-F2	1.693(4) Å	1.698 Å
As-F3	1.708(3) Å	1.717 Å
	Bindungswinkel [°]	
	exp.	berechnet.
As1-O1-C1	123.8(5)	120.8
F1-As1-F1i	89.3(2)	90.92
O1-As1-F1	84.7(2)	82.94
F1-As1-F3i	89.9(2)	89.29
O1-As1-F3	87.2(2)	83.96
F3-As1-F3i	89.8(2)	88.13
F2-As1-F1	94.3(1)	96.97
F2-As1-O1	178.5(2)	179.87
F2-As1-F3	93.8(1)	96.12
F1-As1-F3	171.9(1)	166.85

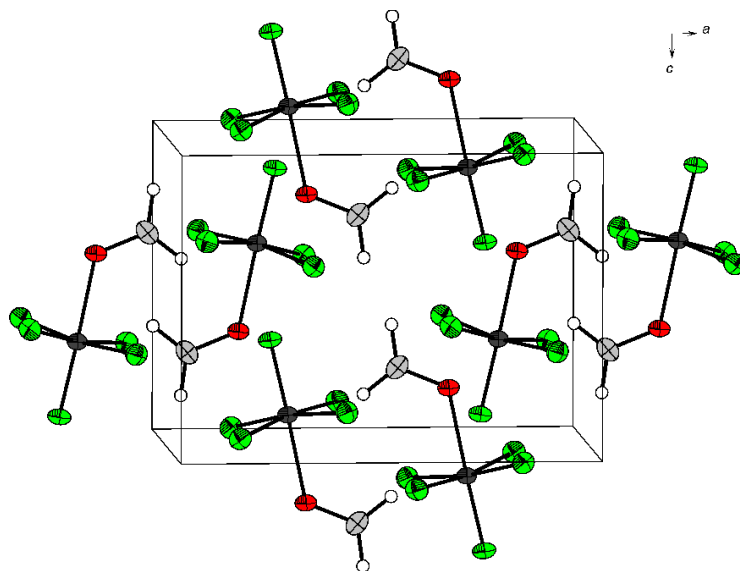


Abbildung 3.4: Ausschnitt von $\text{H}_2\text{CO} \cdot \text{AsF}_5$, entlang der b-Achse.

3 Versuche zur Darstellung von Fluormethylierungsreagenzien

In Abbildung 3.4 wird ein Ausschnitt aus der Packung von $\text{H}_2\text{CO} \cdot \text{AsF}_5$ entlang der b-Achse wiedergegeben. Die drei-dimensionale Struktur wird im wesentlichen durch zwei Wasserstoffbrücken aufgebaut. Eine schwache Wasserstoffbrücke besteht zwischen $\text{F1} \cdots \text{H1B}$ mit $2.676(3) \text{ \AA}$. Die zweite Wasserstoffbrücke ist ebenfalls schwache, sie ist zwischen $\text{F3} \cdots \text{H1A}$ mit $2.597(4) \text{ \AA}$ zu finden. Die Zusammenfassung aller Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 3.8 dargestellt.

Tabelle 3.8: Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (d) \AA und Winkel (α) $^\circ$ in der Kristallstruktur von $\text{H}_2\text{CO} \cdot \text{AsF}_5$

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D-H \cdots A)	$\alpha(\text{D-H}\cdots\text{A})$
F1 \cdots H1B	0.95(0)	2.676(3)	2.947(4)	97.6(2)
F3 \cdots H1A	0.95(0)	2.597(4)	2.948(5)	102.2(3)

3 Versuche zur Darstellung von Fluormethylierungsreagenzien

Tabelle 3.9: Kristalldaten von $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{AsF}_5$

Formeleinheit	$\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{AsF}_5$
M_r	199.95
Kristallgröße, cm^3	$0.17 \times 0.10 \times 0.07$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
a , Å	9.2530(18)
b , Å	7.3560(14)
c , Å	6.7770(8)
α , °	90.0
β , °	90.0
γ , °	90.0
V , Å ³	461.28(14)
Z	4
D_{calcd} , cm^3	2.879
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, cm^{-1}	0.71073
$F(000)$	376
$T[\text{K}]$	173(2)
hkl Bereich	
Refl. gemessen	2283
Refl. eindeutig	511
R_{int}	0.0996
Param. verfeinert	43
$R(F)/wR(F^2)^a$ (alle Reflexe)	0.0487/0.1163
Gewichtungsschema ^b	0.0632/0.1015
GoF (F^2) ^c	1.093
$\delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), $\text{e} \text{ Å}^3$	1.394/-1.117
Gerätetyp	Oxford XCalibur
Lösung, Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97

^a) $R_1 = \Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0|$; ^b) $wR_2 = [\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_0^2)]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$;

^c) $\text{GoF} = \Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/(n - p)^{1/2}$

3.3 Fazit

Die Reaktion von Bromfluormethan mit Arsenpentafluorid in Schwefeldioxid führt zu einem unerwarteten Ergebnis. Das erwartete Ergebnis der vorgestellten Reaktion war die Synthese eines neuen Fluormethylierungsreagenz, auf analogem Syntheseweg, wie er für $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ bekannt ist.^[29] Einzig das CH_3F wurde durch CH_2BrF in der Reaktion ausgetauscht. Jedoch entsteht nicht das erwartete $[\text{CH}_2\text{FOSO}]^+\text{AsF}_6^-$ sondern das in dieser Arbeit charakterisierte Addukt $\text{H}_2\text{CO} \cdot \text{AsF}_5$. Es konnte ein möglicher Reaktionsweg zur Entstehung des $\text{H}_2\text{CO} \cdot \text{AsF}_5$ NMR-spektroskopisch gezeigt werden und die Verbindung NMR-spektroskopisch, Raman-spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert werden. Zusätzlich wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt um das NMR Spektrum besser interpretieren zu können und um die Schwingungsspektroskopie zu unterstützen. Die berechneten Schwingungsfrequenzen, Geometrieparameter und chemischen Verschiebungen sind hier in guter Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten.

3.4 Darstellung

Zur Darstellung des $\text{AsF}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ wird zunächst CH_2BrF (1.0 mmol, 34 mg) in einen FEP Reaktor bei -196°C kondensiert. Anschließend wird SO_2 in ca. 20-fachem Überschuss kondensiert. Zur vollständigen Durchmischung wird für 3 min auf -30°C erwärmt. Die klare Lösung wird erneut auf -196°C gekühlt und AsF_5 ((1.0 mmol,

3 Versuche zur Darstellung von Fluormethylierungsreagenzien

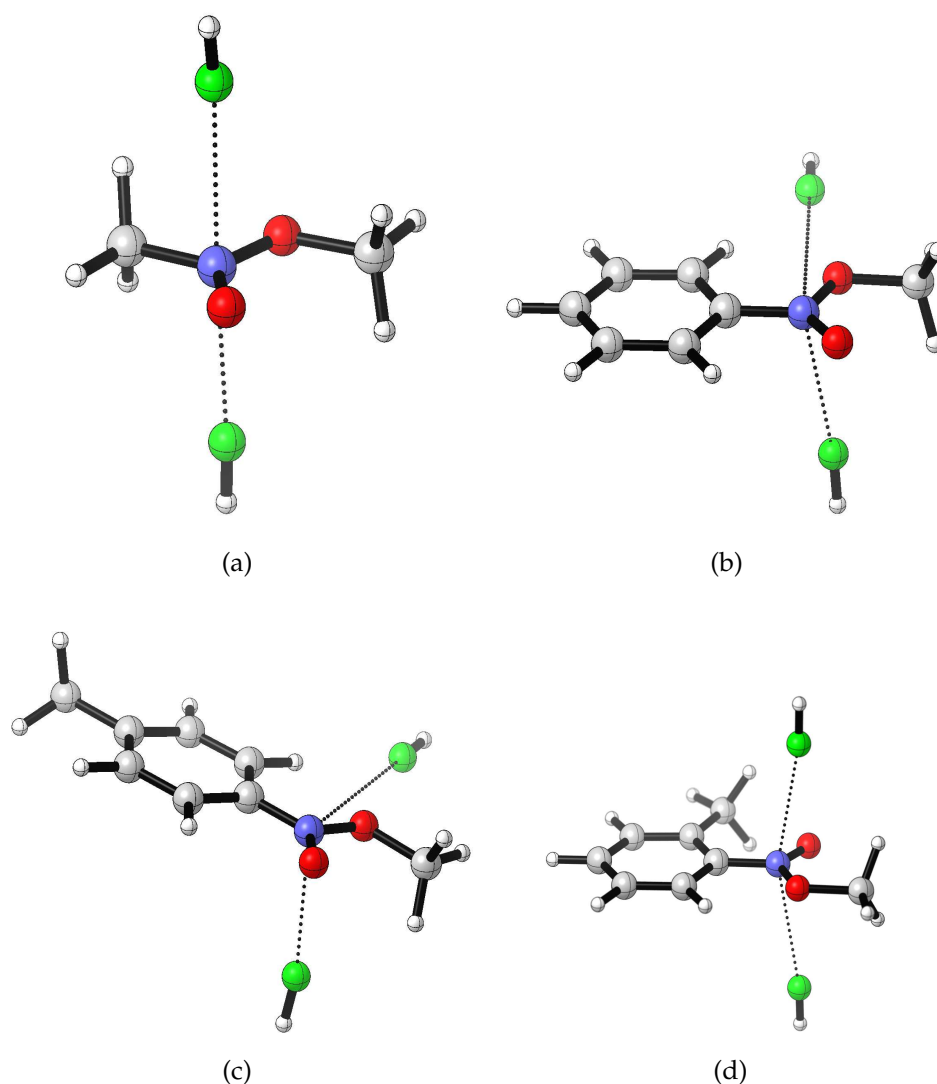
169 mg)) kondensiert. Nach erneutem erwärmen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 15 min entsteht eine klare, farblose Lösung. Die Lösung wird über einen Zeitraum von 1 d vom Lösungsmittel SO_2 bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ befreit. Man erhält einen farblosen, feinkristallinen Feststoff, der unterhalb von $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ beständig ist. Die Verbindung ist hydrolyse- und oxidationsempfindlich.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität von Nitromethan und Nitroaromaten gegenüber $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) untersucht. Hierzu wurden Nitromethan, Nitrobenzol, *o*-Nitrotoluol, *p*-Nitrotoluol, 2*m*-Nitroxylol mit den stärksten Methylierungsreagenzien $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{AsF}_6^-$ bzw. $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{SbF}_6^-$ umgesetzt.

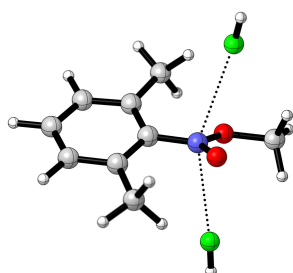
In dieser Arbeit gelang die Isolierung von *O*-methyliertem Nitromethan, als einfachsten Vertreter der organischen Nitroverbindungen. Die *O*-Methylierung von Nitromethan wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{SbF}_6^-$, Schwingungs- und NMR-Spektroskopie von $[\text{CH}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$, $[\text{CD}_3\text{NO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{SbF}_6^-$ belegt. Unterstützend wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.

Es gelang in dieser Arbeit, den einfachsten methylierten Nitroaromaten $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ bzw. $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ zu isolieren und zu charakterisieren. Die *O*-Methylierung von Nitrobenzol wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ sowie durch Schwingungs- und NMR-Spektroskopie von $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{AsF}_6^-$ und $[\text{PhNO}_2\text{CH}_3]^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ belegt. Unterstützend wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.

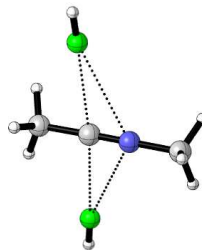


Als weitere Spezies wurden *O*-methyliertes *o*-Nitrotoluol, *p*-Nitrotoluol und 2*m*-Nitroxylol synthetisiert und charakterisiert.

Ein Molekül, mit einer anderen funktionellen Gruppe, das in dieser Arbeit methyliert werden sollte, war Acetonitril. Die Methylierung lies sich auch an diesem Beispiel Molekül erfolgreich durchführen und führte zum $[\text{CH}_3\text{CNCH}_3]^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) als Produkt. Dadurch wurde die Reaktivität auch an einem weiteren Molekül gezeigt, um die Analogie zu Protonierungsreaktionen zu bekräftigen.



(e)



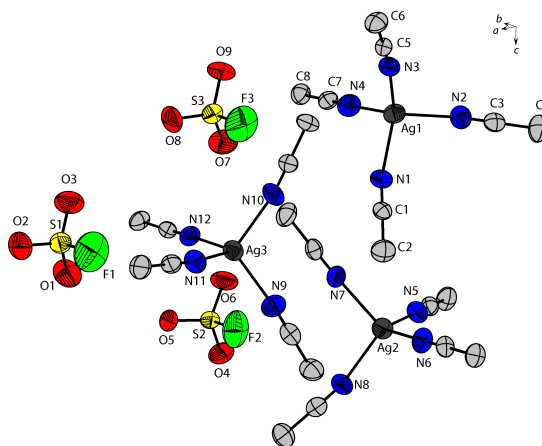
(f)

Die Eingangs dieser Arbeit gestellte Frage, ob es Analogien in der Reaktivität zwischen Protonierungsreaktionen in super sauren Medien und Methylierungsreaktionen mit den stärksten Methylierungsreagenzien $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) gibt, konnte für die, hier gezeigten Verbindungen bestätigt werden. Die O-Methylierung war in allen dargestellten Fällen möglich. Der Einfluss der Methylgruppen war in den einfach substituierten Nitroaromaten von untergeordneter Rolle. Am deutlichsten war der Einfluss bei O-Methyliertem *p*-Nitrotoluol und bei O-Methyliertem 2*m*-Nitroxylol festzustellen. In diesen Verbindungen sind an der O-methylierten Nitrogruppe etwas kürzere Bindungslängen im Vergleich zu den anderen O-methylierten Verbindungen festzustellen. Auch an der Nitril-Gruppe im Acetonitril konnte gezeigt werden, dass sich diese unter den gegebenen Bedingungen methylieren lässt und ein analoges Verhalten zeigt, wie es bei der Methylierung der Nitrogruppen festzustellen ist.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasste sich mit Versuchen, zur Darstellung neuer Fluormethylierungsreagenzien. Ein möglicher Syntheseweg zur Darstellung eines Fluormethylierungsreagenzes, sollte analog der

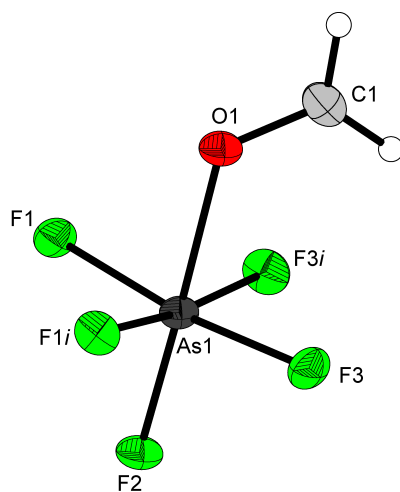
4 Zusammenfassung

Synthese zur Darstellung von Methylfluorsulfonat (Magic-Methyl), untersucht werden. Im ersten Schritt wurde hierzu das Silber-Salz der Fluorsulfonsäure $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$ synthetisiert. Diese Verbindung ist in der Literatur beschrieben, wurde aber bisher kaum charakterisiert. In dieser Arbeit wurde das Salz $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$ röntgenographisch, NMR- und Ramanspektroskopisch charakterisiert. In einem zweiten Schritt wurde das Silbersalz mit Bromfluormethan, bzw. Iodfluormethan umgesetzt, um in einer Finkelstein-Reaktion, AgI zu Fällen und $\text{CH}_2\text{FOSO}_2\text{F}$ zu erhalten. In einigen Versuchen wurden in der Reaktionslösung NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, die dem $\text{CH}_2\text{FOSO}_2\text{F}$ zuzuordnen waren. Jedoch ist es nicht gelungen die Verbindung als Reinsubstanz zu isolieren. Alle Versuche hierzu führten zur Zersetzung der Verbindung.



Ein weiterer Syntheseweg zur Darstellung eines Fluormethylierungsreagenzes, der untersucht wurde, sollte analog zur Synthese der $[\text{CH}_3\text{OSO}]^+$ -Salze verlaufen. Hierzu wurde anstelle des Fluormethans, das Bromfluormethan verwendet um analog zum $[\text{CH}_3\text{OSO}^+]$ -Salz ein $[\text{CH}_2\text{FOSO}^+]$ -Salz darzustellen. Die Umsetzung von Bromfluormethan

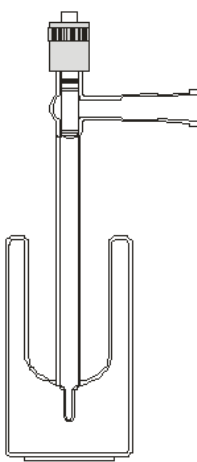
lieferte jedoch ein unerwartetes Ergebnis. Es konnte kein $[\text{CH}_2\text{FOSO}^+]$ -Salz isoliert werden, es konnte quantitativ das Addukt $\text{AsF}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ isoliert werden. Ein möglicher Reaktionsweg wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt und ausgewertet. Das entstandene Addukt wurde röntgenographisch, NMR- und Raman-spektroskopisch charakterisiert. Unterstützend wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt.



5 Instrumentelle Analytik

5.1 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen wurden in einer Tieftemperatur-Schutzgasküvette durchgeführt, welche mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt war. Der Probenraum wurde mit gekühltem und getrockneten Stickstoff gespült und mit Hilfe von Schlenktechnik mit Substanz befüllt. Die Küvette wurde mit einem Young®-Hahn verschlossen und zum Messen auf max. 15 mbar evakuiert.



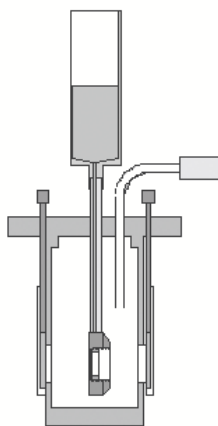
Die Messungen erfolgten an einem FT-Raman Spektrometer^[145] der Firma Bruker® Model MultiRAM mit einem Nd:YAG Laser (Wellenlänge $\lambda=1064$ nm, max. Leistung 1000 mW). Die Standardmessungen wurden bei Laserleistungen zwischen 100 mW und 750 mW und mit 35-250 Scans durchgeführt. Alle aufgenommenen Spek-

tren wurden mit dem Programmpaket OPUS 6.5¹ der Firma Bruker ausgewertet.

¹Build: 6.5.97

5.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Messungen wurden in einer Schutzgaszelle mit kühlbaren CsBr-Fenstern aufgenommen, wie in nachstehender Abbildung dargestellt.^[146] Das Einkristallfenster wurde mittels flüssigem Stickstoff, der über ein Kupferrohr um die Scheibe gespült wird, auf ca. $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt.



Die Messungen wurden an einem FT-IR Spektroskop der Firma Bruker® Modell Vertex 80v mit evakuierbarer Probenkammer und evakuierbarem Messraum aufgenommen. Falls im experimentellen Teil der jeweiligen Verbindung nicht anders angegeben, wurden die Messungen mit 50 Scans pro Messung aufgenommen.

5.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturaufklärung wurden an einem Oxford Diffraction XCalibur3 Diffraktometer mit einem Spellman-Generator (Spannung 50 kV, Strom 40 mA), Saphir-CCD®-Detektor aufgenommen. Als Strahlenquelle diente eine Mo- K_{α} -Röntgenquelle ($\lambda=0.7107\text{ \AA}$). Die Einkristalle wurden in PFPE-Öl² unter Stickstoff-Schutzgas-Strom bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. Als Probenhalter wurde ein Polyimid Loop verwendet.

²Klüber Barietta 00 Fluid®)

Zur Datenkollektion wurde die Gerätesoftware CrysAlisCCD verwendet.^[147] Die Röntgenstrukturanalyse und Verfeinerung erfolgte mit den Programmpaketen PLATON, SHELXL-97 und SHELXS,^[84,132] implementiert im WinGX Softwarepaket. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programmpaket SCALE3 ABSPACK in der Multiscan Methode.^[148] Alle Atome außer Wasserstoff, wurden soweit nicht anders angegeben, anisotrop verfeinert.

5.4 NMR-Spektroskopie

Die Proben wurden in speziellen PFA-Inlinern gemessen ($\varnothing = 4$ mm), die abgeschmolzen wurden. Diese Inlayer wurden in Standard 6 mm NMR-Röhrchen gesteckt. Als Standard diente Aceton-d/CFC₃ Gemisch, das sich im Glas/FEP Zwischenraum befand. Die Proben wurden mit einem JEOL®Delta 400 MHz-NMR Gerät vermessen. Die exakten Einstrahlfrequenzen für die gemessenen Kerne sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm Paket JEOL Delta NMR Software v5.0.0 verwendet. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben unter Bezugnahme der Referenzsubstanzen Aceton, Trichlorfluormethan und Nitromethan, gemäß Tabelle 5.2.

Tabelle 5.2: NMR Standard-Verschiebungen der Referenzsubstanzen.^[149]

Isotop	Referenz	Verschiebung
¹ H	Aceton	2.09 ppm
¹³ C	Aceton	30.06 ppm, 205.87 ppm
¹⁴ N	Niromethan	0 ppm
¹⁹ F	Trichlorfluormethan	0 ppm

Tabelle 5.1: Resonanzfrequenzen der gemessenen Elemente.

Element	Isotop	Frequenz
Wasserstoff	¹ H	400.182 29 MHz
Kohlenstoff	¹³ C	100.625 91 MHz
Stickstoff	¹⁴ N	28.918 332 MHz
Fluor	¹⁹ F	376.547 512 MHz
Arsen	⁷⁵ As	68.5221 MHz

5.5 Quantenchemische Rechnungen

Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian09 und GaussView5 durchgeführt.^[138] Durch Vergleich verschiedener Methoden und Basis-Sätze zeigte sich, dass B3LYP/6-311g++(3df,3pd) die geeignetste Methode und Basis-Satz sind. Die Berechnungen erfolgten auf einem Rechencluster cupclu3 der anorganischen Chemie.

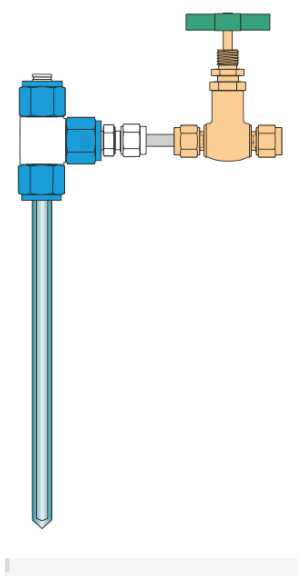
Tabelle 5.3: Übersicht über die Rechencluster.

Name	Nodes	Taktung	RAM
cupclu3	28	AMD Dual Opteron 2.4 GHz	16 GB RAM/ Node 215 GB Scratch Disk/ Node

6 Arbeitsvorschriften und Chemiekalien

6.1 Arbeitsvorschriften

Alle Reaktionen mit hydrolyseempfindlichen Substanzen, wurden in einem im Arbeitskreis entwickelten Rohrreaktor durchgeführt (Abbildung 6.1). Das PFA-T-Stück des Reaktors ist hierbei mit einem unten verschmolzenen FEP Schlauch verbunden.



(g) Reaktor schematisch



(h) Reaktor

Abbildung 6.1: Darstellung der verwendeten Reaktoren.

An der gegenüberliegenden Öffnung ist eine PFA Blindkappe zum Befüllen der Reaktoren angebracht, bzw. mit einem NMR Rohr Durchmesser 4 mm. Am

dritten Abgang befindet sich ein Edelstahl Nadelventil. Alle Bauteile außer dem FEP Schlauch stammen vom Hersteller Swagelok®. Der Reaktor wurde mit einer Klemmringverschraubung an den entsprechenden Ventilen der Anlage verschraubt. Die Edelstahl-Vakuuml原因ie ist eine in unserem Arbeitskreis entwickelte Apparatur mit elektropolierten Edelstahlrohren ($\varnothing 12\text{ mm}$), wie in Abbildung (6.2) dargestellt.

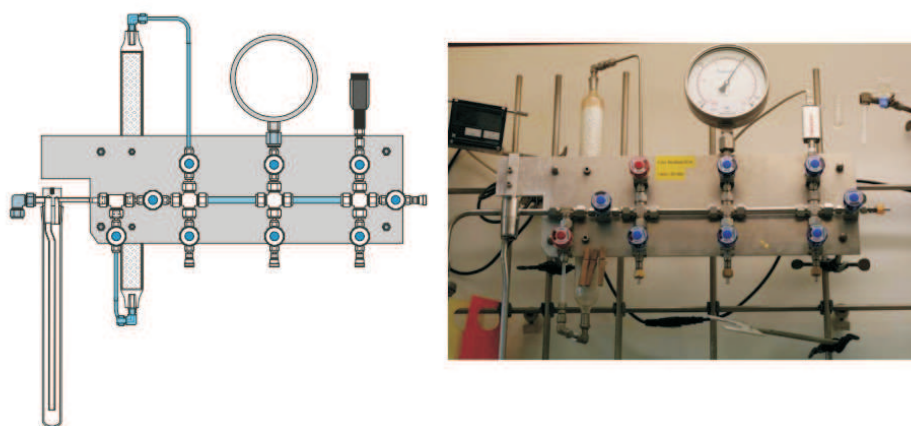


Abbildung 6.2: Darstellung der im Arbeitskreis benutzten Vakuuml原因ien. Links als Skizze, rechts original.

Vor jedem Versuch wird die Anlage mit Fluor chemisch getrocknet, um sämtliche Verunreinigungen inkl. Feuchtigkeit aus der Anlage zu entfernen. Das überschüssige und nicht abreagierte Fluor wird über einen Bypass in den Fluorvernichter geleitet und dort mit Hilfe von Sodalime® vernichtet. Die Entsorgung von fluoridhaltigen Substanzen erfolgt durch Umsetzung in 10% CaCl_2 -Lösung. Bei der Entsorgung ist Vorsicht geboten, da diese Reaktion stark exotherm verläuft. Bei dem Umgang mit Fluor, Fluorwasserstoff und Fluoriden die flüchtig sind, ist höchste Vorsicht geboten. Es ist unbedingt geeignete Schutzkleidung zu tragen! Als Erste-Hilfe Antidot muss unbedingt Calciumgluconatlösung vorgehalten werden.

6.2 Abkürzungen

br	breit
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
d	dublett
äq	Äquivalente
et al.	at alii
exp.	experimentell
FEP	Perfluor- (Ethylen-Propylen-) Copolymer
FT	Fourier-Transformation
IR	Infrarot
Lit.	Literatur
PFA	Perfluor-Alkoxy Copolymer
Qu	Quartett
Ra	Raman
s	singulett
T	Temperatur
v	very (sehr)
vgl.	vergleich
w	weak (schwach)

Summenformel	Name	CAS-Nr.	M	Dichte	Reinheit	Hersteller
CH_3NO_2	Nitromethan	75-52-5	61,04		p.A.	Sigma-Aldrich
CD_3NO_2	Nitromethan- <i>d</i> 3		64,04		99%	ABCR
SO_2	Schwefeldioxid	7446-09-05	64,066			Evonik
AsF_5	Arsenpentafluorid	7784-36-3	169,91			Aus den Elem.
SbF_5	Antimonpentafluorid	7783-70-2	216,74			Merck
CH_3F	Methylfluorid	593-53-3	34,03		97%	ABCR
$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	<i>p</i> -Nitrotoluol	99-99-0	137,1		99%	Sigma-Aldrich
$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	2-Nitroxytol	81-20-9	150,15	1,11	99%	
$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	<i>o</i> -Nitrotoluol	88-72-2	137,14	1,166	99%	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Nitrobenzol	98-95-3	123,11	1,2		99%
CH_2BrF	Bromfluormethan	373-52-4	126,16			
F_2	Fluor	373-52-4	19			Solvay
CaF_2	Calciumfluorid	7789-75-5	78,08		rein	Grüssing
HSO_3F	Fluorsulfonsäure	7789-21-1	100,06	1,84	95%	Bayer
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Aceton	67-64-1	58,05	0,79	98%	Zentralversorgung
CO_2	Kohlendioxid	124-38-9	44,01			AirLiquide
NaCN	Natriumcyanid	143-33-9	49,01	1,60	98%	ABCR
AgNO_3	Silbrenitrat	7761-88-8	169,87	4,35	>98%	ABCR

Literaturverzeichnis

- [1] C. Friedel, J. Crafts, *J. Chem. Soc.* **1877**, 32, 725–791.
- [2] M. Rueping, B. J. Nachtsheim, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6.
- [3] K. Hjalmar, S. Stefan, N. Helmut, M. Thomas, *Anticancer Drugs* **2003**, 14, 515–522.
- [4] L. Thorsteinn, V. S. Byskov, B. M. E, K. Fifa, *Journal of pharmaceutical sciences* **2007**, 96, 2532–2546.
- [5] K. Fujimoto, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1994**, 81, 73–84.
- [6] M. T, D. S, K. C, S. M, P. MG, H. M, G. SG., *Curr. Med. Chem.* **2011**, 18, 2517–2530.
- [7] W. Doerfler, *Angewandte Chemie* **1984**, 96(12), 917–929.
- [8] P. M. Das, R. Singal, *Journal of clinical oncology* **2004**, 22, 4632–4642.
- [9] W. Eschweiler, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1905**, 38, 880.
- [10] H. T. Clarke, H. B. Gillespie, D. Z. J. Weisshaus, *Journal of the American Chemical Society* **1933**, 55, 4571–4587.
- [11] M. Lissel, B. Neumann, S. Schmidt, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1987**, 263–264.
- [12] M. G. Reinecke, G. Grins, L. R. Kray, R. F. Francis, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1967**, 145, 116–122.

- [13] A. Klemenc, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1917**, 38(10), 553–580.
- [14] S. Hünig, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1952**, 85, 1056–1060.
- [15] P. Claus, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1971**, 102(3), 913–923.
- [16] H. Weber, J. Pant, H. Wunderlich, *Chemische Berichte* **1985**, 118(10), 4259–4270.
- [17] H. Vorbrüggen, *Angewandte Chemie* **1963**, 75(6), 296–297.
- [18] H. Brechbühler, H. Büchi, E. Hatz, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Angewandte Chemie* **1963**, 75(6), 296–296.
- [19] J. Gloede, B. Costisella, *Journal für Praktische Chemie* **1971**, 313(2), 277–286.
- [20] G. A. Olah, T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4666.
- [21] R. W. Alder, *Chemistry & Industry* **1973**, 20, 983–985.
- [22] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 767–922.
- [23] M. Ramezani, M. Abdelkader, A. B. Padias, H. K. Hall, S. J. Brois, *The Journal of Organic Chemistry* **1989**, 54(12), 2852–2854.
- [24] R. W. Alder, J. G. E. Phillips, *Methyltrifluoromethanesulfonate*, John Wiley & Sons, Ltd, **2001**.
- [25] H. Schönherr, T. Cernak, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52(47), 12256–12267.
- [26] E. F. V. Scriven, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, 12, 129–161.

- [27] H. P. W. S. H. H. R. Minkwitz, D. Bernstein, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **1991**, 606, 157–167.
- [28] R. Minkwitz, S. Reinemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 121–125.
- [29] R. Minkwitz, G. V., *Zeitschrift fuer Naturforschung, B* **1991**, 46, 265.
- [30] R. Minkwitz, P. H., M. W., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **1992**, 617, 136–142.
- [31] R. Minkwitz, W. Molsbeck, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 22.
- [32] J. Y. Calves, R. J. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1978.
- [33] G. A. Olah, J. R. DeMember, R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91(8), 2112–2113.
- [34] G. A. Olah, A. P. Fung, T. N. Rawdah, *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, 45(21), 4149–4153.
- [35] N. Götz, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2011**.
- [36] J. Axhausen, K. Lux, C. Ritter, A. Kornath, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **2013**, 65–72.
- [37] M. Hopfinger, K. Lux, A. Kornath, *ChemPlusChem* **2012**, 77(6), 476–481.
- [38] R. Seelbinder, N. Goetz, J. Weber, R. Minkwitz, A. Kornath, *Chemistry : A European Journal* **2010**, 16(3), 1026–1032.
- [39] R. Minkwitz, W. Meckstroth, *ZAAC* **1992**, 618(12), 139–143.
- [40] R. J. Gillespie, F. G. Riddell, D. R. Slim, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98(25), 8069–8072.

- [41] J. R. Hill, D. S. Moore, S. C. Schmidt, C. B. Storm, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95(8), 3037–3044.
- [42] P. Wojciechowski, W. Zierkiewicz, D. Michalska, P. Hobza, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 1090.
- [43] P. M. Wojciechowski, D. Michalska, *Spectrochimica Acta* **2007**, A 68, 948–955.
- [44] P. A. W. Deak, J. C., L. K. Iwaki, D. D. Dlott, *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, 103(8), 971–979.
- [45] L. H. Jones, E. McLaren, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, 22(11), 1796–1800.
- [46] H. M., M. H., Z. B. (Hrsg.:), *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 6. Auflage*, Thieme: Stuttgart, München, New York, **2002**.
- [47] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98(7), 5648–5652.
- [48] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *International Journal of Quantum Chemistry* **1978**, 14(5), 545–560.
- [49] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, *International Journal of Quantum Chemistry* **1978**, 14(5), 561–581.
- [50] S. F. Trevino, E. Prince, C. R. Hubbard, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 2996–3000.
- [51] I. Y. Bagryanskakaya, Y. V. Gatilov, *Journal of Structural Chemistry* **1983**, 24, 150–151.
- [52] D. T. Cromer, R. R. Ryan, D. Schiferl, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 2315–2318.
- [53] N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. ed.*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
-

- [54] R. S. Rowland, R. Taylor, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100(18), 7384–7391.
- [55] A. Bondi, *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, 68(3), 441–451.
- [56] G. A. Olah, D. J. Donovan, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100(16), 5163–5169.
- [57] Q. W. G. K. S. P. G. A. Olah, K. K. Loali, *Onium Ions*, 1. Aufl., John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1998**.
- [58] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds ; Part A*, John Wiley & Sons, Inc., **1997**.
- [59] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen: 1. Hauptgruppenelemente*, Thieme: Stuttgart, München, New York, **1981**.
- [60] J. Tomkinson, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2010**, A 77, 539–540.
- [61] H. W. Schrötter, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1960**, 64(6), 853–866.
- [62] D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35(21), 6113–6130.
- [63] A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1053–1056.
- [64] G. A. Olah, J. R. DeMember, Y. K. Mo, J. J. Svoboda, P. Schilling, O. J. A., *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 78, 884–892.
- [65] A. N. Hugo E. Gottlieb, Vadim Kotylar, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512–7515.
- [66] M. Witanowski, W. Sicinska, Z. Biedrzycka, G. A. Webb, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1993**, 31(10), 916–919.

- [67] T. Klapötke, C. Janiak, R. Alsfasser, *Moderne anorganische Chemie*, E. Riedel, **2007**.
- [68] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, B. A. Hess, *Journal of Computational Chemistry* **2002**, 23(9), 895–910.
- [69] R. Boese, D. Blaser, M. Nussbaumer, T. M. Krygowski, *Struct. Chem.* **1992**, 3, 363.
- [70] J. Trotter, *Acta Cryst.* **1959**, 12, 884–888.
- [71] A. A. Yakovenko, J. H. Gallegos, M. Y. Antipin, A. Masunov, T. V. Timofeeva, *Crystal Growth & Design* **2011**, 11(9), 3964–3978.
- [72] F. A. Allen, K. O., D. G. Watson, L. Brammer, O. A. G., R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1–18.
- [73] T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 273–274.
- [74] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 424–425.
- [75] K. O. C. A. K. R. J. S. John F. Lehmann, Gary J. Schrobilgen, *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 6905–6921.
- [76] H. Willner, C. Bach, R. Wartchow, C. Wang, S. J. Rettig, J. T. T. Jonas, W. Thiel, F. Aubke, *Inorganic Chemistry* **2000**, 1933–1942.
- [77] T. Steiner, *Angewandte Chemie* **2002**, 114(1), 50–80.
- [78] H. Szatlylowicz, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 897–914.
- [79] A. A. Yakovenko, M. Y. Antipin, T. V. Timofeeva, *Crystal Growth & Design* **2009**, 9(1), 57–65.
- [80] T. Klapötke, J. Passmore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3815–3822.
- [81] M. Casida, M. Huix-Rotllant, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 287–323.

- [82] J. Trotter, *Acta Cryst.* **1959**, 12, 884–888.
- [83] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. . Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343–350.
- [84] G. M. Sheldrick, „SHELXS-97, Program for Crystal Structure Siolution“, University of Göttingen, **1997**, shel97.
- [85] V. Arjunan, P. Balamourougane, I. Saravanan, S. Mohan, *Spectrochimica Acta Part A* **2009**, 74A, 798–807.
- [86] M. Qayyum, B. V. Reddy, G. R. Rao, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2004**, 60(12), 279 – 290.
- [87] I. Chiarotto, M. Feroci, G. Sotgiu, A. Inesi, *Tetrahedron* **2013**, 69(37), 8088 – 8095.
- [88] M. Gerken, M. D. Moran, H. P. A. Mercier, B. E. Pointner, G. J. Schrobilgen, B. Hoge, K. O. Christe, J. A. Boatz, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131(37), 13474–13489.
- [89] G. Balimann, P. Pregosin, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1977**, 26(2), 283 – 289.
- [90] A. Engelbrecht, *Angewandte Chemie* **1965**, 77(16), 695–699.
- [91] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, **2007**.
- [92] R. H. Contreras, R. R. Biekofsky, D. G. De Kowalewski, A. M. Orendt, J. C. Facelli, *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97(1), 91–93.
- [93] M. M. Abdel-Malik, P. A. W. Dean, J. F. King, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 69–7–3.

- [94] B. Mikhova, *C-13 Chemical shifts, Landolt-Boernstein - Group III Condensed Matter*, Thieme: Stuttgart, München, New York, **2011**.
- [95] P. R. Wells, *Australian Journal of Chemistry* **1964**, 17, 667–674.
- [96] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Phys. Chem.* **1980**, 72, 650–654.
- [97] F. Klages, W. Grill, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1955**, 594(1), 21–32.
- [98] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch, J. Spille, *Chemische Berichte* **1956**, 89, 209.
- [99] F. Klages, R. Ruhnau, W. Hauser, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1959**, 626, 60.
- [100] J. Gordon, G. Turrell, *The Journal of Organic Chemistry* **1959**, 24, 269.
- [101] G. A. Olah, T. E. Kiovsky, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 4066.
- [102] P. Neelakantan, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A* **1964**, 60(6), 422–424.
- [103] H. C. Garcia, L. F. C. de Oliveira, B. G. Nicolau, M. C. C. Ribeiro, *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, 41(12), 1720–1724.
- [104] C. C. Addison, D. W. Amos, D. Sutton, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2285–2290.
- [105] O. Oeckler, „Private Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Oliver Öckler“, private Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Oliver Öckler.
- [106] E. Pignataro, B. Post, *Acta Cryst.* **1955**, 8, 672–673.
- [107] D. Mootz, A. Deeg, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 5887–5888.

- [108] D. O'Hagan, *Journal of Fluorine Chemistry* **2012**, 131, 1071–1081.
- [109]
- [110] W. K. Hagmann, *Journal of Medicinal Chemistry* **Hagmann2008**, 51, 4359–4369.
- [111] L. Hintermann, A. Togni, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39(23), 4359–4362.
- [112] T. Ritter, T. Liang, C. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8214–8264.
- [113] H. Hunsdiecker, C. Hunsdiecker, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1942**, 75(3), 291–297.
- [114] J. Meyer, G. Schramm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 206(1), 24–30.
- [115] O. Ruff, H. J. Braun, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1914**, 646–656.
- [116] O. Ruff, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1914**, 656–660.
- [117] C. Belin, J. Roziere, J. Potier, *Acta Cryst.* **1981**, B37, 1306–1309.
- [118] A. C. E. Hayek, J. Puschmann, *Montashefte für Chemie* **1954**, 85, 359–364.
- [119] W. Grochala, M. K. Cyranski, M. Derzsi, T. Michalowski, P. J. Malinowski, Z. Mazej, D. Kurzydowski, W. Kozminski, A. Budzianowski, P. J. Leszczynski, *Dalton Trans.* **2012**, 41(7), 2034–2047.
- [120] J. F. King, S. Skonieczny, K. C. Khemani, J. D. Lock, *Advances in Chemistry Series* **1987**, 215, 385–398.
- [121] S. Mohan, P. Kuttiappan, *Indian Journal of Physics, B* **1986**, 60B, 461–464.
- [122] J. Dunitz, E. Maverick, K. Trueblood, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 910.

- [123] P. J. Malinowski, M. Derzsi, Z. Mazej, Z. Jaglicic, P. J. Leszczynski, T. Michalowski, W. Grochala, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2499–2507.
- [124] A. Kvik, P.-G. Jönsson, I. Olovsson, *Inorganic Chemistry* **1969**, 8, 2775–2780.
- [125] K. Nilson, A. Oskarsson, *Acta Chemica Scandinavica* **1984**, 38, 79–85.
- [126] P. G. Jones, E. Bembenek, *Z. Kristallogr.* **1993**, 208, 213–218.
- [127] A. A. M. Aly, H. L. B. Walford, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* **2004**, 219, 489.
- [128] H.-G. Ay, W. Frank, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, H. Nöth, J. Sprott, M. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2894.
- [129] A. Blaschette, P. G. Joens, T. Hamman, M. Naveke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple, I. Stepphuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 912.
- [130] A. F. Heyduk, D. J. Krodel, E. E. Meyer, D. G. Nocera, *Inorg. chem.* **2002**, 41, 634.
- [131] J. M. Bak, Effendy, S. Gabowsky, L. F. Lindoy, J. R. Price, B. W. Skelton, A. H. White, *CrystEngComm* **2013**, 15, 1125.
- [132] G. M. Sheldrick, „Programm for crystal structure solution“, Universität Göttingen, **1997**.
- [133] K. Nilson, A. Oskarsson, *Acta Scandinavia* **1982**, A 36, 605–610.
- [134] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, Walter de Gruyter,, **2008**.
- [135] S. Albert, J. A. Ripmeester, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 3153–3156.

- [136] M. Broschlag, T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Chem. Commun.* **1992**, 446–448.
- [137] J. E. Ibon Alkorta, *Structural Chemistry* **2003**, 14, 377–389.
- [138] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, „Gaussian 09, Revision A.02“ Technischer Bericht, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [139] W. M. Lichtmann, D. M. Grant, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 1400–1407.
- [140] I. Ruppert, *J. Fluor. Chem.* **1982**, 20, 75–78.
- [141] E. Lork, U. Behrens, D. Viets, R. Mews, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1994**, 49, 422–424.
- [142] J. Köhler, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **1989**, 575, 55–60.

- [143] A. Gieren, B. Dederer, R. Martin, F. Schanda, H. W. Rösky, M. Eiser, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 3904–3909.
- [144] T. S. Thakur, M. T. Kirchner, D. Bläser, R. Boese, G. R. Desiraju, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 14076–14091.
- [145] F.-M. Schnepel, *Chemie in unserer Zeit* **1980**, 5, 158–167.
- [146] J. J. L. Bayersdorfer, R. Minkwitz, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **1972**, 392, 137–142.
- [147] O. D. Ltd., „release 16-05-2011 CrysAlis171.NET“, **2011**.
- [148] O. D. Ltd., „SCALE3 ABSPACK - An Oxford program“, **2005**.
- [149] F. G. R., M. A. J. M., S. N. H., *Organometallics* **2010**, 29, 179.

7 Publikationen, Poster

- **Crystal Structure and NMR Study of Tetrakis(acetonitrile)silver(I) fluorosulfonate** $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$
C.-C. Dörtbudak, K. Lux, A. J. Kornath
Z. Nat. Forsch., **2014**, 69b, 373-375
- **Characterization of Methylated Acetonitrile**
C.-C. Dörtbudak, A. J. Kornath
Poster, *16th European Symposium on Fluorine Chemistry, Ljubljana, 2010*
- **Protonated Organohalogene compounds**
C.-C. Dörtbudak, A. J. Kornath
Poster, *19th Int. Symposium on Fluorine Chemistry, Jackson Lake (WY) 2009*

8 Mitwirkung

- **Brandgefährlich - Streit um das Kühlmittel R1234yf in Klimaanlage**

H. Hetznecker, 3sat (ZDF nano), Filmbeitrag 08.01.2013

<http://www.3sat.de/mediathek/%index.php?display=1&mode=play&obj=34179>

- **Klimaanlage - Eine tödliche Gefahr?** M. Heckmair, Kabel 1 (K1-Magazin), Filmbeitrag 19.07.2011

<http://www.kabeleins.de/tv/k1-magazin/%videos/klimaanlage-eine-toedliche-gefahr-clip>



Can Carlo Dörtbudak

Persönliche Daten

Geburtsdatum 31. Juli 1978
Geburtsort München
Staatsangehörigkeit deutsch

Studium

03/2008–09/2014 **Chemie, Promotion**, *Ludwig-Maximilians Universität, München*.
Dissertation *Methylierungsreaktionen an ausgewählten Verbindungen*
10/2005–02/2008 **Chemie, Master**, *Ludwig-Maximilians Universität, München*.
Nebenfach Materialwissenschaften
Masterarbeit *Synthese neuer Iodoniumsalze*
AK Prof. A. Kornath
10/2002–09/2005 **Chemie, Bachelor**, *Ludwig-Maximilians Universität, München*.
Nebenfach Informatik
Bachelorarbeit *Funktionalisierung von 2,3-Diiodindol mit Hilfe von Grignard-Reagenzien*
AK Prof. P. Knochel
08/2000–09/2002 **Informatik**, *Technische Universität München, München*.
Nebenfach theoretische Medizin

Sprachkenntnisse

Deutsch **Muttersprache**
Englisch **Fließend**
Französisch **Grundkenntnisse**

Auslandserfahrung

09/2006–12/2006 **Forschungspraktikum**, *Ecole Polytechnique, Département de Chimie, Laboratoire de Synthèse Organique*, Paris, Forschungsaufenthalt bei Prof. Samir Zard.
Titel der Arbeit: "Funktionalisierung von nicht reaktiven Alkenen"